

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Институт природных ресурсов
 Направление подготовки 18.04.02 Химическая технология
 Кафедра ХТТ и ХК

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Характеристика состава и структуры соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения
УДК 665.775.4:543

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Халиков Кирилл Анатольевич		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Мойзес О.Е.	к.т.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына.З.В	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Чулков.Н.А	к.т.н., доцент		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. Кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Химическая технология топлива и химической кибернетики	Юрьев Е.М.	к.т.н.		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Иметь <i>глубокие</i> естественно-научные, математические, инженерные <i>знания и умения</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие</i> знания в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие</i> знания <i>проектного менеджмента</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие</i> знания <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
 высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт природных ресурсов

Направление подготовки Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики

УТВЕРЖДАЮ:

Зав. кафедрой

Юрьев Е.М.

____ (Подпись) ____ (Дата) ____ (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ

на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

МАГИСТЕРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Халикову Кириллу Анатольевичу

Тема работы:

Исследование состава и структуры асфальтеновых компонентов нефти месторождения Усинское	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	1632/с от 29.02.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:	25.05.2016
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	Нефть Усинского месторождения
Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	1. Литературный обзор. 2. Объекты и методы исследований. Нефтяная эмульсия Усинского месторождения. Физико-химические методы исследований 3. Расчеты и аналитика. Результаты экспериментальных исследований 4. Социальная ответственность 5. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение
Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Методы исследований -1лист Результаты исследований (4 листа) Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и

		ресурсосбережение		
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>				
Раздел		Консультант		
По экспериментальной части				
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение		к.т.н., доцент Криницына.З.В.		
Социальная ответственность		к.т.н., доцент Чулков.Н.А.		
Иностранный язык		к.ф.н., доцент Сыскина А.А.		
Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику				14.03.2016 г.
Задание выдал руководитель:				
Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры ХТТ и ХК	Мойзес Ольга Ефимовна	к.т.н., доцент		
Задание принял к исполнению студент:				
Группа	ФИО		Подпись	Дата
2КМ41	Халиков Кирилл Анатольевич			

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2KM41	Халиков Кирилл Анатольевич

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:	1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>
	2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>
	3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>
	2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>
	3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>
	4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):	
1. <i>Сегментирование рынка</i> 2. <i>Оценка конкурентоспособности технических решений</i> 3. <i>Матрица SWOT</i> 4. <i>График проведения и бюджет НТИ</i> 5. <i>Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НТИ</i> 6. <i>Потенциальные риски</i>	

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	01.02.2016
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Криницына.З.В.	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Халиков Кирилл Анатольевич		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2КМ41	Халиков Кирилл Анатольевич

Институт	ИПР	Кафедра	ХТТ и ХК
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	синтез асфальтенов из нефти Усинского месторождения и разработке инновационных решений по теме диссертации. Синтез проводится в химической лаборатории ИХН Со РАН..
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность —	1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: — физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; — действие фактора на организм человека; — приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); — предлагаемые средства защиты; — (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). 1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности: — механические опасности (источники, средства защиты); — термические опасности (источники, средства защиты); — электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); — пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).
2. Экологическая безопасность:	— защита селитебной зоны — анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); — анализ воздействия объекта на гидросферу

	(сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды.
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	– перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:	– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Чулков Н.А.	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2КМ41	Халиков Кирилл Анатольевич		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 108 страниц, 35 рисунков, 38 таблиц, 74 источников, 3 приложения.

Ключевые слова: нефть, асфальтены, мальтены, методы анализа, фракции нефти

Объектом исследования являются асфальтены, нефти Усинского месторождения.

Цель работы: Изучить состав и структуру соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с использованием методов экстракции, адсорбционной хроматографии и химической деструкции

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- получить фракции асфальтеновых компонентов из тяжелой нефти Усинского месторождения;
- фракционировать асфальтены нефти по молекулярным массам методом экстракции;
- исследовать низкомолекулярные соединения асфальтеновых компонентов с помощью методов адсорбционной хроматографии, ИК-, ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрии;
- провести реакции десульфирования и окисления асфальтенов нефти Усинского месторождения;- исследовать выделенные продукты деструкции методами: ИК – спектроскопия, хромато-масс-спектрометрии.

По итогам работы можно сделать предположение о дальнейших перспективах развития данного направления: увеличивающаяся доля тяжелых нефтей в общем объеме добычи обуславливает необходимость исследования и разработки новых эффективных способов переработки данного сырья, так как существующие схемы на нефтеперерабатывающих заводах не обеспечивают достаточной глубины или экономически не выгодны. Что обуславливает поиск новых нетрадиционных технологий переработки тяжелых нефтяных компонентов. При переработке тяжелых нефтей установленные в работе соединения становятся составной частью дистиллятных фракций, что следует учитывать при получении на их основе высококачественных топливных материалов.

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

- 1) ГН 2.1.6.1338 – 03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест.
- 2) Правила противопожарного режима в Российской Федерации. Утверждены постановлением Правительства Российской Федерации от 25 апреля 2012 г. №390.
- 3) Генеральное соглашение между общероссийскими объединениями профсоюзов, общероссийскими объединениями работодателей и Правительством Российской Федерации на 2014 – 2016 годы
- 4) Изменение N 1 ГОСТ Р 22.0.02-94 "Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Термины и определения основных понятий" (принято постановлением Госстандарта РФ от 31 мая 2000 г. N 148 – ст).
- 5) Трудовой кодекс Российской Федерации (Собрание законодательства Российской Федерации, 2002, N 1 (ч. I), ст. 3; 2004, N 35, ст. 3607; 2006, N 27, ст. 2878; 2008, N 30 (ч. II), ст. 3616), ПРИКАЗ от 12 апреля 2011 г. N 302н
- 6) Трудовой кодекс Российской Федерации (Собрание законодательства Российской Федерации, 2002, N 1 (ч. I), ст. 3; 2004, N 35, ст. 3607; 2006, N 27, ст. 2878; 2008, N 30 (ч. II), ст. 3616), ПРИКАЗ от 12 апреля 2011 г. N 302н
- 7) Федеральный закон от 28.12.2013 N 426 – ФЗ "О специальной оценке условий труда"
- 8) Технический регламент «О требованиях пожарной безопасности» № 123 – ФЗ от 22 июля 2008 года
- 9) Приказ Минздравсоцразвития от 16 февраля 2009 г. N 45н «Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии

которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов».

10) СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278 – 03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

11) ГОСТ 12.0.230 – 2007 Система стандартов безопасности труда. Системы управления охраной труда. Общие требования.

12) Приказ Минздравсоцразвития от 12 апреля 2011 г. N 302н «Об утверждении перечней вредных и (или) опасных производственных факторов и работ при выполнении которых проводятся обязательные предварительные и периодические медицинские осмотры (обследования), и порядка проведения обязательных предварительных и периодических медицинских осмотров (обследований) работников, занятых на тяжелых работах с вредными и (или) опасными условиями труда».

13) ГОСТ Р 53434-2009. Принципы надлежащей лабораторной практики;

14) Межотраслевые правила по охране труда при использовании химических веществ ПОТ Р М-004097;

15) «Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию и условиям работы в лабораториях, выполняющих химические, токсикологические, радиологические исследования» Приказ и.о. МЗ РК Рег № 3610 от 3 мая 2005 года;

16) ГОСТ 12.2.091-2012 Безопасность электрического оборудования для измерения, управления и лабораторного применения. Часть 1. Общие требования;

17) ГОСТ IEC 61010-2-051-2014. Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 2-051. Частные требования к лабораторному оборудованию для перемешивания и взбалтывания;

18) ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия.

Обозначения и сокращения

ГПЦНА – гетеросодержащие полициклонафтоароматические
ПЦАСС – полициклоароматические серусодержащие соединения
ПЦАУ – полициклоароматические углеводороды
АСС – ароматические серусодержащие соединения
СС – серусодержащие соединения
ВМГС – высокомолекулярные гетероорганические соединения
ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография
ПМР – протонный магнитный резонанс
ЯМР – ядерно магнитный резонанс
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ГЖХ – газожидкостная хроматография
ГХ-МС – газовая хроматография и масс-спектрометрия
ХМС – хромато-масс-спектрометрия
ПФД – пламенно-фотометрический деректор
ММ –молекулярная масса
БТ – бензотиофены
ДБТ – дибензотиофены
ФДБТ – фенилдибензотиофены
БНТ – бензонафтотиофены

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	14
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	17
1.1 Запасы тяжелых и битуминозных нефтей в Российской Федерации и в мире	17
1.2 Высокомолекулярные гетероорганические соединения (смолы и асфальтены).....	18
1.3 Гетерокомпоненты в составе нефтяных ВМГС.....	27
1.4 Методы исследования смол и асфальтенов	30
1.5. Химическая деструкция смол и асфальтенов	31
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Объекты исследования	33
2.2 Элементный анализ.	34
2.3 ИК – спектрометрия	35
2.4 Хромато – масс спектральный анализ.....	36
2.5 Методика выделения и фракционирования асфальтенов	37
2.5.1 Методика выделения асфальтенов.....	37
2.5.2 Методика фракционирования асфальтенов.....	38
2.5.3 Методика деструкции связи сера-углерод в асфальтенах	38
3 РАСЧЕТЫ И АНАЛИТИКА.....	40
3.1 Результаты деструкция связи сера-углерод в в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов нефти Усинского месторождения	65
4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ.....	70
4.1. Предпроектный анализ.....	70
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования	70
4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	71
4.1.3 FAST-анализ.....	72
4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации	74
4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	75
4.2 Инициация проекта	76
4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	76
4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ	76
4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ.....	76

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы	77
4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	79
4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)	79
4.3.6 Накладные расходы.....	79
4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта	81
4.3.8 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	82
5 Описание рабочего места.....	85
5.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды.....	85
5.1.1 Метеоусловия	85
5.1.2 Вредные вещества	87
5.1.3. Производственный шум.....	89
5.1.4 Освещенность	91
5.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды.....	94
5.3 Охрана окружающей среды	97
5.4 Защита в ЧС	98
5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности ..	99
ВЫВОДЫ.....	101
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	111
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Снижение объемов прироста запасов маловязких, так называемых «легких» нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот нетрадиционных – новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь – тяжелых и сверхтяжелых нефтей и природных битумов, и увеличения глубины переработки нефти [1].

Повышение глубины переработки и использование в качестве сырья тяжелых нефтей приведут к росту выхода тяжелых нефтяных остатков, содержащих значительные количества неуглеводородных высокомолекулярных гетероатомных соединений (ВМГС) – смол, асфальтенов, содержащих конденсированные ароматические структуры. Эти соединения усложняют переработку нефти, так как способствуют образованию кокса и дезактивируют катализаторы. Тяжелое углеводородное сырье содержит в своем составе до 45% и более смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в сырье.

Проблема переработки тяжелых нефтей не является новой, однако по прежнему остается актуальной. Сегодня на российских нефтеперерабатывающих заводах нет технологий переработки тяжелых нефтей, они смешиваются с легкой нефтью или легкими дистилятами. В настоящее время в нефтепереработке наиболее широко распространены каталитические процессы углубленной переработки нефти, однако даже они не обеспечивают достаточно приемлемые техно-экономические показатели при переработке тяжелых видов сырья.

Чтобы найти подходы к переработке тяжелого углеводородного сырья, необходимо обладать информацией о структуре и составе молекул смол и асфальтенов. Проблемой химического строения смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) является как с точки зрения решения вопросов формирования

нефтей, так и для разработки и совершенствования технологий переработки остаточных фракций тяжелых нефтей, а также природных битумов, в которых содержание САВ превышать 50% масс [1].

В настоящее время остаются открытыми вопросы о химической природе, молекулярном строении и макроструктуре САВ. Причины слабой изученности этих компонентов кроются в трудности разделения их на узкие группы химически однородных веществ, в огромном разнообразии структурных особенностей в больших размерах молекул. Только глубокое исследование химического состава, свойств и превращений тяжелой части нефти позволит создать предпосылки для рациональной и глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья.

Существует несколько методов исследования структуры смол и асфальтенов это: термический метод, флеш – пиролиз и метод химической деструкции. В отличие от двух первых методов, метод химической деструкции позволяет более точно определить состав и структуру смол и асфальтенов.

Цель работы: Изучить состав и структуру соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с использованием методов экстракции, адсорбционной хроматографии и химической деструкции

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- получить фракции асфальтеновых компонентов из тяжелой нефти Усинского месторождения;
- фракционировать асфальтены нефти по молекулярным массам методом экстракции;
- исследовать низкомолекулярные соединения асфальтеновых компонентов с помощью методов адсорбционной хроматографии, ИК-, ПМР–спектроскопия, хромато-масс-спектрометрии;

- провести реакции десульфирования асфальтенов нефти Усинского месторождения;
- исследовать выделенные продукты деструкции методами: ИК–спектроскопия, хромато-масс-спектрометрии.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Запасы тяжелых и битуминозных нефтей в Российской Федерации и в мире

Запасы вязких тяжелых нефтей в мире составляют по оценкам специалистов около 812 млрд. тонн, что превышает запасы извлекаемых средних и легких нефтей более чем в пять раз (140 млрд. тонн) [3, 4, 5]. В настоящее время добывается около 1,5% запасов природных битумов и тяжелых нефтей[6, 7].

Канада является основным из лидеров по резервам битуминозных и тяжелых нефтей, запасы составляют до 416 млрд. т., до 340 млрд.т добывает Венесуэла, в США добывается около 40 млрд.тонн, в России запасы тяжелой и битуминозной нефти достигают 6-8 млрд. т., Значительные запасы тяжелых нефтей находятся в Аргентине, Мексике, Китае и Странах Персидского Залива. По данным авторов [7] запасы битуминозных и тяжелых нефтей составляют в России – 184,2 млрд. т, в США – 5,5 млрд.т. С точки зрения экономических показателей наиболее рентабельным в экономическом плане были признаны запасы битуминозных нефтей в Канаде и Ориноко в Венесуэле.

В 500 месторождениях России сосредоточены основные запасы тяжёлых нефтей. Большая часть залежей битуминозных и тяжелых нефтей расположены в Восточной и Западной Сибири, Архангельской области, Республике Коми. На территории Татарстана, Удмуртии, Сахалина, Краснодарского Края, Башкирии, Пермской области размещены запасы высоковязких тяжелых нефтей.

Самыми крупными из перечисленных месторождений являются: Гремихинское, Усинское, Русское, Северо-Комсомольское и другие.

В Тимано-Печорской нефтегазоносной области сосредоточено почти 986,1 млн. запасов тяжелых и высоковязких битуминозных нефтей (около 18%

от всех запасов тяжелых нефтей в России), основная часть их сконцентрирована в крупнейшей области на северной части России, сконцентрированы основные залежи месторождения Ярегское (261 млн. т) и наибольшая часть месторождения Усинское (743,5 млн. т). Более двух трети общих запасов высоковязкой нефти располагаются на глубине в пределах 1800 м [3, 5, 8, 9]. В настоящее время на долю тяжелой нефти в России приходится 24 % от всей добычи нефти, причем, почти половина вязких нефтей добывается в Ханты-Мансийском автономном округе (месторождение – Ван-Еганское). Значительные запасы битумов и тяжелых нефтей находятся на территории Татарстана и по оценкам специалистов составляют от 1,56 до 7,3 млрд. тонн [3, 10–12].

1.2 Высокомолекулярные гетероорганические соединения (смолы и асфальтены)

Смолы и асфальтены являются сложными полициклическими системами.

Основными составляющими углеводородной структуры являются ароматические и нафтеновые циклы, имеющие алифатические радикалы и гетероатомы. Содержание основных составляющих смолы и асфальтенов: углерод – 78 – 88 %, водород 8 – 10 % и гетероатомы – 4 – 14 %. Кроме того – все металлы, которые присутствуют в сырых нефтях [13–15].

Между смолами и асфальтенами очертить четкую границу достаточно сложно (как и между полимерными и олигомерными соединениями). Смолисто-асфальтеновые вещества по составу элементарного звена и весу являются полидисперсными. Доля углерода в асфальтенах и смолах составляет 78 - 88 % масс. Асфальтены и смолы различаются между собой по содержанию азота и кислорода. Азот концентрируется, в основном, в асфальтенах, кислород – в смолах. В смолах водорода содержится меньше, чем в асфальтенах (выше соотношение H/C).

Асфальтены – порошкообразные вещества, цвет: от темно-бурого до чёрного. Строение, состав и выход асфальтенов находятся в зависимости от условий в которых проводилось выделение: применяемый осадитель, соотношение осадитель - сырье, температура процесса, время, [16–20], а также давление, время отмывания асфальтенового осадка и температура их сушки [18, 19]. Наиболее полярными составляющими частями нефти которые обладают приемлемой поверхностной активностью являются смолы и асфальтены (вследствие фенольногидроксильной и карбоксильной групп). В асфальтенах и смолах происходит концентрация всех металлов[9, 19], присутствующих в нефтях – Ni, Fe, V, Mo и т.д. К смолам можно отнести вещества (фракция углеводородная), которые не десорбируются с силикагеля (адсорбента) такими растворителями как нормальные алканы, но которые вымываются с адсорбента спиртобензольной смесью или бензолом [15, 20, 21]. Смолы нефтей представляют собой малоподвижную, вязкую или твёрдое аморфное тела от темно-коричневого до темно-бурого (или до черного) цвета с плотностью около единицы. Смолы представляют собой структурный аналог асфальтенов, так как содержат похожие химические структурные группы, но имеют меньшую молекулярную массу [14, 22].

Смолы нефтей образуют истинные растворы в топливных дистиллятах, и маслах, асфальтены в тяжелых нефтяных остатках находятся в коллоидном состоянии. Растворителями для нефтяных асфальтенов являются смолы и ароматические углеводороды [4, 23]. В нефтяной дисперсной системе асфальтеновые частицы смолы окружены сольватной оболочкой (рисунок 1).

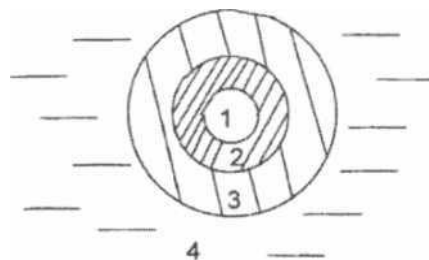


Рисунок 1–Смолисто-асфальтеновая частица

1 – ядро (асфальтены), 2– переходная зона между коллоидной частицей и

жидкой углеводородной фазой нефти, 3- сольватная оболочка (смолистые вещества), 4 – дисперсионная среда (жидкие углеводороды нефти)

Авторы [2] предлагают смешанный тип строения углеродной решетки высокомолекулярных нефтяных соединений. Ядро молекулы составляет полициклическая система, в состав которой входят карбоциклические шестичленные бензольные (преимущественно), гетероциклические, циклопентановые кольца. Основная часть колец образует полициклическую, конденсированную систему, в основном, ароматическую. В периферийной части полициклической конденсированной системы и в изолированных кольцах водород частично замещен на полиметиленовые кольца, металлические группы, алифатические цепочки,. Асфальтены представляют собой сложные системы, которые включают системы конденсированных ароматических колец с короткими алифатическими цепями и системы с нафтеновыми конденсированными кольцами. Ароматические блоки обладают способностью образования пачки графита подобных слоев, которые окружены неупорядоченными зигзагообразными цепями насыщенных углеводородов. Исследователями [24] были сопоставлены экспериментальные данные рентгеноструктурных измерений, ультрацентрифугирования, электронной микроскопии, гель-проникающей хроматографии, молекулярной массы девяти асфальтенов разной природы, а также четырех соответствующих образцов смол нефтей. На основе результатов исследований авторами была предложена модель макроструктуры асфальтенового вещества, а также выявлена роль ароматических пластин в ее образовании (рис.2).

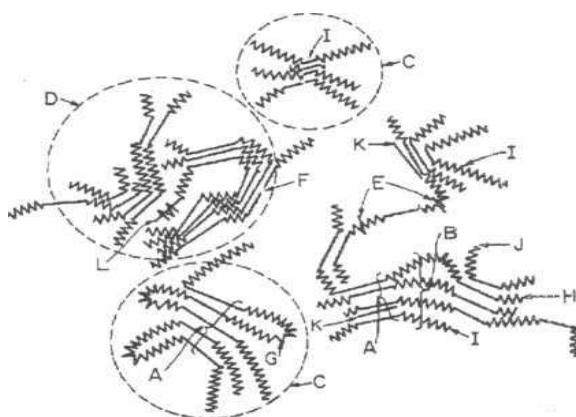


Рисунок 2—Структура асфальтовых веществ: А - кристаллит, В - пучок связей, С - частица, D- мицелла, Е - пререзь, F—слабая связь, G- внутренний сгусток, Н -смола, I –сгусток , J- одинарный слой, К - нефтяной порфирин, L- часть молекулы, содержащая металл

«Модифицированная (измененная) модель Йена» (ModifiedYenModel) представлена на рисунке 3. Основной молекулярной архитектурой асфальтенов является система колец (ГПЦНА) с периферийными алкановыми заместителями [20]:

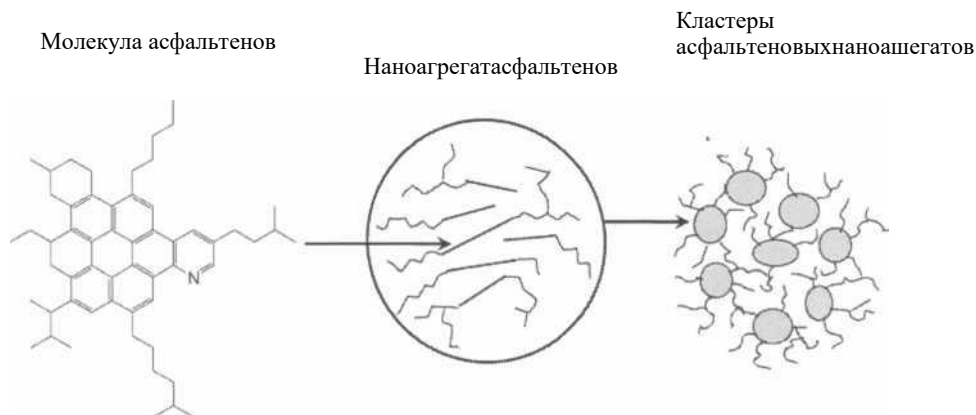


Рисунок 3 – Измененная модель асфальтенов[20]

Эти молекулы могут образовывать наноагрегаты в один неупорядоченный пакет ГИТ (НА систем с числом агрегации 6 - 8 . Затем наноагрегаты образуют кластеры. Преобладающие структуры молекул асфальтенов представлены на рисунке 4.

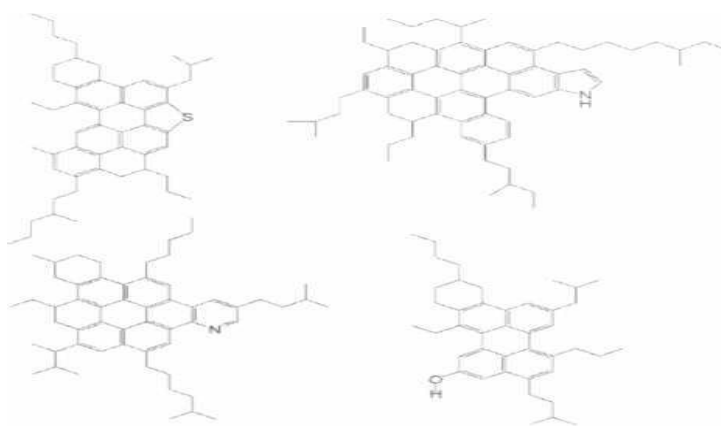


Рисунок 4 –Молекулярные структуры асфальтенов

Следует отметить, что азот в структуре асфальтенов находится в пиррольной форме и в малой степени – в пиридиновой форме. Кислород располагается в фенольных группах, а атомы серы – в тиюфеновых кольцах. Ядра ГПЦНА являются основными центрами межмолекулярного притяжения. Периферийными заместителями ГПЦНА систем являются циклоалканы и алканы, которые создают стерические препятствия притяжению ядер ГПЦНА, находящихся внутри молекул. Размеры наноагрегатов асфальтенов в толуоле составляют 2 нм.

Авторы в работе [16] предлагают концепцию строения асфальтенов, которая основывается на различных методах исследований. Согласно исследованиям [34] асфальтены имеют среднюю молекулярную массу, находящуюся в диапазоне 300–1400 г/моль, и примерно равную 750 г/моль. Подобная молекулярная масса соответствует молекуле с 7–8 ароматическими конденсированными кольцами. В ароматические кольца молекул асфальтенов могут входить гетероатомы: N,S, V,O,Ni.Vи Ni входят в структурные порфириновые фрагменты [26].

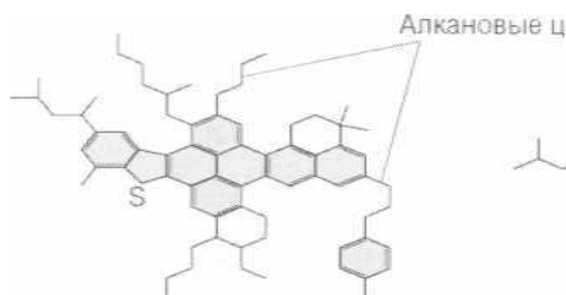


Рисунок 5 –Молекулы асфальтенов

Отдельная молекула асфальтенов состоит из нескольких групп конденсированных колец, которые связаны между собой парафиновыми цепочками (рисунок 5) [25, 26].

В структуре молекулы асфальтенов входят гетероатомы, которые придают им полярность. Такое разделение зарядов может привести к тому, что центры близких друг к другу молекул асфальтенов притягиваются друг к другу, а внешние цепи отталкиваются цепями других молекул. Подобное строение согласуется с представленной выше моделью Йена. Однако молекулярная масса имеет значения более низкие, чем предлагавшиеся в 1980-х и 90-х годах [20, 34].

Длительное время (десятилетия) весьма спорным оставался вопрос о молекулярной массе смол и асфальтенов. По существу, вопрос о молекулярной массе асфальтенов подобен вопросу о том, какова структура молекул асфальтенов – «архипелаговая» (несколько ГПЦНА систем, связанных между собой мостиковыми связями) или – «континентальная»

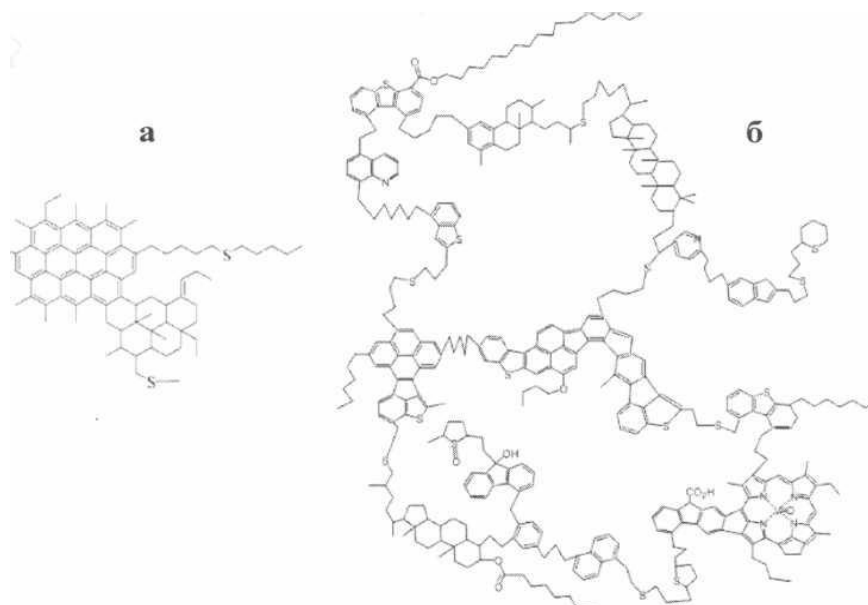


Рисунок 6 –Структуры (предполагаемые) молекул асфальтенов: б - «архипелаговая» а - «континентальная»; [49]

(«мономерная», - одна ГПЦНА система в молекуле) (рисунок 6) [25, 27].

Наличие такой континентальной структуры подтверждается более

поздними исследованиями асфальтенов методами флуоресцентной деполяризации и рентгеновской дифракции. Методом флуоресцентной деполяризации исследователи установили, что молекула асфальтенов имеет среднюю молекулярную массу 750 г/моль и содержащую в своем составе одну систему ГПЦНА, состоящую из 7 колец(в среднем). Кроме того, среди молекул данных образцов, существуют еще два вида молекул ВМГС: «терминаторы» (которые характеризуются малым ароматическим ядром, богатым алкильным обрамлением, повышенным отношением Н/С, низкой склонностью к агрегации и пониженным фактором ароматичности) и «пропагаторы» (с большим ароматическим ядром и бедным алкильным обрамлением, повышенным фактором ароматичности, с пониженным отношением Н/С, повышенной склонностью к образованию агрегатов) [32, 33].

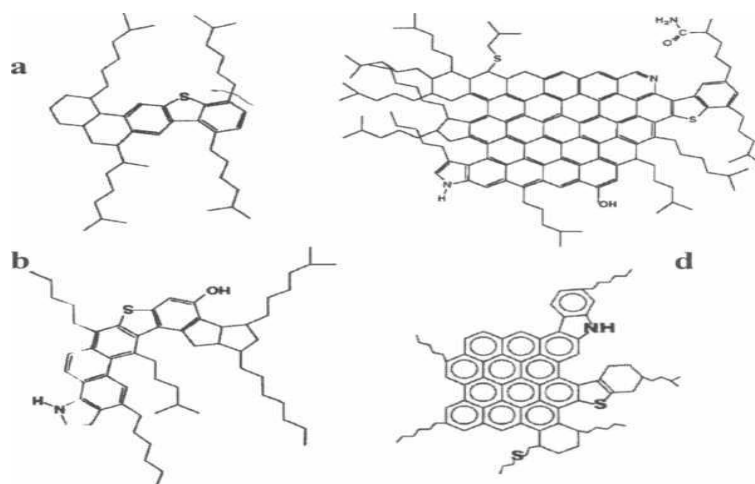


Рисунок 7– Модель молекул смол (a,b) и асфальтенов(c,d)
(«континентальный» тип)

Следует отметить, однако, что «континентальная» модель строения молекул асфальтенов многими авторами подверглась критике [34, 35]. Был предложен другой вариант строения молекул асфальтенов, более приемлемый– «архипелаговый». На рисунке 7 (b) представлена модель структуры молекул асфальтенов типа «архипелаговый».

В этом типе модели молекулы асфальтенов представляют собой ароматические блоки, соединенные между собой мостиковыми связями:

сложноэфирными (C(O)-O-), эфирными (-O -), сульфидными (C-S-C), и алифатическими $-(\text{CH}_2)_n-$. Функциональные группы, которые замещают водород в периферийных ядрах и боковых цепях могут быть представлены

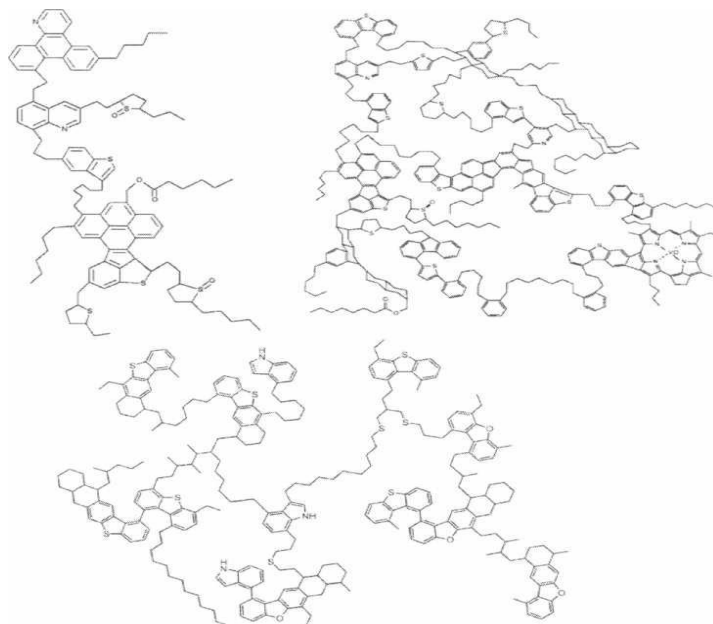


Рисунок 8— Гипотетические структуры молекул Атабасских асфальтенов (тип «архипелаг») [19, 23]

алифатическими цепями, кетонными, карбоксильными и гидроксильными

Такая структура молекул асфальтенов была выявлена в битумах месторождения Атабаска (рисунок 10) [36 – 38]. Архипелаговый тип структурной организации молекул ВМГС нефти был подтвержден методами термолиза, химической деструкции, методом малоуглового нейтронного рассеяния (small-angle neutron scattering, SANS) [39].

Молекулы асфальтенов типа «архипелаг», подобно «континентальным» молекулам, делятся на терминаторы (единицы активных центров, не склонны к ассоциации) и пропагаторы (активных центров много, склонны к ассоциации) [19].

Однако, следует отметить, что комплексные исследования асфальтенов с использованием техники фракционирования [42–45, 48] показывают, что

асфальтены содержат как «архипелаговые» молекулы, так и «континентальные». Преобладать может содержание каждого вида структур [35, 47].

В результате фракционирования было выполнено разделение асфальтенов на фракции A1 и A2, различающиеся своими физико-химическими свойствами. Фракция A1 представляет собой блестящие черные частицы, которые выпадают в виде осадка при добавлении малого количества при добавлении п-нитрофенола или н-алкана (осадителя) к раствору асфальтенов (метиленхлорид, толуол). Фракция A1 – более высокомолекулярная фракция по сравнению с A2, является полярной и обладает более высоким значением фактора ароматичности и молекулярной массы, а также имеет повышенное содержание гетероатомов (в том числе и металлов). A1- фракция достаточно плохо растворима даже в толуоле, осаждается при концентрациях не превышающих 93 г/мл [47,48]. A2 представляет собой коричневый матовый порошок, который имеет низкий фактор ароматичности.

Исследователи [50] показали, что молекулы фракции A1 имеют, в основном, «континентальную» структуру (одна жесткая плоская ГПЦНА система на молекулу, с низким значением H_a и высоким - H_a), а молекулы фракции A2 - «архипелаговую» (более гибкая структура, состоящая из нескольких небольшого размера ГПЦНА конденсированных колец, которые соединены алифатическими цепями и обладают высокими значениями H_a и H_a) (рисунок 9).

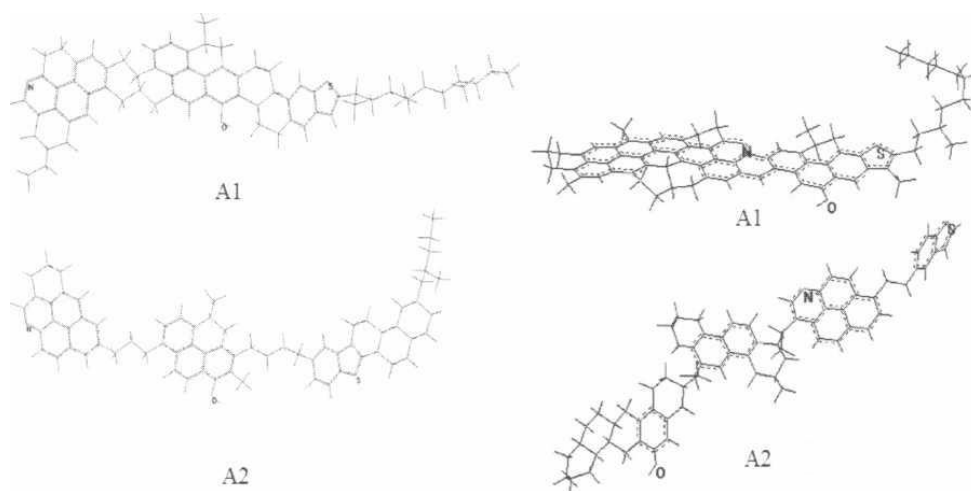


Рисунок 9– Гипотетические структуры молекул фракций асфальтенов A1 и A2

Следовательно, можно предположить, что наиболее вероятно существование обеих типов структур молекул асфальтенов. «Архипелаговые» и «Континентальные» молекулы могут существовать в различных соотношениях в зависимости от природы различных образцов асфальтенов нефтей .

1.3 Гетерокомпоненты в составе нефтяных ВМГС

Кислород, азот и сера, являются частью гетероатомов которая является частью смолисто-асфальтенового углеводородного сырья [22].

В смолисто-асфальтеновых веществах основная часть состоит на 60 и более процентов из серы [15, 22].

Главной целью для подготовки и переработки тяжёлого углеводородного сырья, является практический интерес изучения состава гетероатомов, которые являются основной составляющей структуры асфальтенов и смол [1].

В смолах и асфальтенах практическое содержание серы и кислорода намного превышает количество азота. В составе смол и асфальтенов между серой и азотом существует определённая корреляционная зависимость: чем выше содержание серы, тем больше азота.

В составе смол и асфальтенов могут присутствовать пиррольные,

пиридиновые, пиперидиновые кольца, в амидной или аминной форме, считается, что в циклических структурах конденсированной ароматической части атомы азота содержатся в основном в ароматической части молекул ВМГС, при термоллизе большая часть азота переходит в кокс [15, 51, 52].

Азот в виде порфирино подобных структур входит в состав комплексов с металлами и конденсированными циклическими соединениями.

В смолах и асфальтенах содержание кислорода практически всегда превышает содержание серы. Поверхностную активность смолисто-асфальтеновых веществ определяют кислородсодержащие группы.

В состав карбоксильных, карбонильных, гидроксильных, сульфоксидных, эфирных и сложноэфирных функциональных групп, а также насыщенных и ароматических циклических структур входят атомы кислорода.

При выделении асфальтенов из неокисленных битумов и нефтей, основная часть кислорода содержится в карбонильных группах, а при окислении битумов и нефтей – наибольшее содержание приходится на сложноэфирные группы [15, 53]. В смолисто-асфальтеновых веществах содержание серы варьируется от сотых долей до 9 % мас.

Определенная зависимость присутствует между сопоставлением содержания серы в асфальтенах и нефтях, а также между содержанием серы и ванадия в смолах и асфальтенах и количеством смолисто-асфальтеновых веществ.

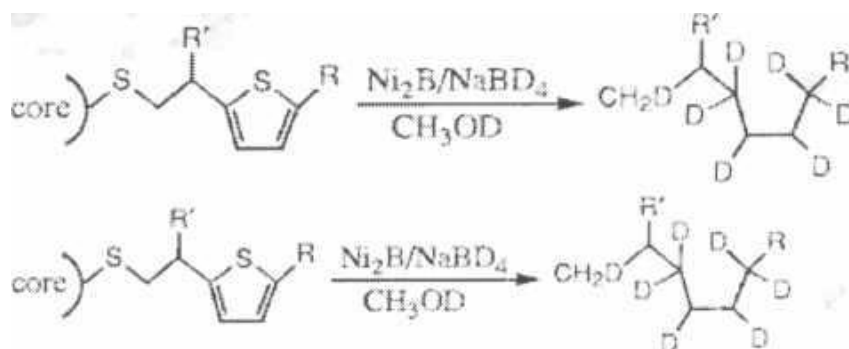


Рисунок 10—Схемы реакций восстановительной десульфуризации ВМГС

В смолах и асфальтенах сера может присутствовать в следующих состояниях: в составе тиафенового кольца (ароматический), в насыщенном фрагменте— алифатической цепи (алкилсульфидный) и нафтеновом кольце (тиациклановый), а также может содержаться в небольших количествах в тиольных, сульфоксидных, сульфоновых, ди- (поли-) сульфидных и арилсульфидных формах [15].

Сераорганические соединения в качестве сульфидного соединения нециклического строения (тиоэфиры, меркаптаны, дисульфиды), содержатся в легких и среднестиллятных фракциях нефти, серосодержащие гетероциклические соединения с одним, двумя, тремя и более циклами (преобладают бенз- и дибензиофены) чаще входят в состав высококипящих и остаточных фракций нефти.

Преобладание серы в гетероциклической структуре, обуславливается ее генетической тенденцией и увеличением цикличности и конденсированностью в смолистой фракции [4, 22].

Унифицирование и количественная оценка содержания сульфидных групп в молекулах ВМГС нефти, определение вероятных структурных фрагментов, которые соединяются через сульфидные связи друг с другом или с ГПЦНА ядрами смол или асфальтенов, можно осуществить при помощи десульфуризации (расщепление сульфидных групп) асфальтенов и смол, как на бориде Ni_2B , так и на $NaBH_4$ (или $NaBD_4$) [54].

Снижение термической стабильности смол и асфальтенов, обусловлено связью углерод-сера, в частом случае, в мостиковых алифатических группах.

При термолизе асфальтенов и смол при разных температурах, которые соответствуют температуре распада серосодержащих структур и последующем анализе масел, которые образуются в ходе термолиза масс-спектрометрическим методом, существует возможность обнаружить сераорганические соединения, которые являются структурными фрагментами молекул смол и асфальтенов, и возможность оценки их количественного

содержания.

1.4 Методы исследования смол и асфальтенов

В настоящее время существует несколько методов исследования структуры смол и асфальтенов— это: термолиз, флеш-пиролиз, а также метод химической деструкции.

Одним из наиболее распространенных методов исследования элементов построения макромолекул смол и асфальтенов является, термическая деструкция САВ в широком температурном интервале с детальным анализом жидких продуктов. Термический метод с одной стороны позволяет получить информацию о строении, как периферийной части молекулы, так и о ее ядре, а с другой стороны приводит к появлению вторичных продуктов [56].

Главным рентабельным аналитическим средством извлечения информации о наличии, формах присутствия и относительном содержании различных структурных фрагментов и нефтяных САВ является сочетание флеш-пиролиза с «online» анализом летучих продуктов термической деструкции смол и асфальтенов методом хромо-масс-спектрометрии (ХМС). Флеш-пиролиз позволяет анализировать только периферийные части молекулы и не затрагивает ее ядро, что существенно ограничивает информацию о строении и структуре молекулы асфальтенов и смол [57].

Наряду с термическими методами изучения структуры смол и асфальтенов, все большее распространение получают работы, направленные на мягкую селективную деструкцию САВ и анализ получаемых продуктов, позволяющие установить детали строения «блоков», из которых состоят макромолекулы смол и асфальтенов. Так, на основании результатов исследования продуктов селективной химической деструкции могут быть получены данные о наличии и качественном составе алифатических $-(CH_2)_n-$, сульфидных $-S-$, сложноэфирных $-C(O)-O$ и эфирных $-O-$ связей в структуре

смол и асфальтенов [58].

1.5. Химическая деструкция смол и асфальтенов

Для разрушения C – S связи в молекулах асфальтенов предлагается использовать NaBH_4 [58], который является мягким десульфирующим агентом и позволяет быстро и эффективно разрушать C-S связи в молекулах смол и асфальтенов кроме того его применения не требует никого специального оборудования.



Для разрыва простых и сложноэфирных связей в молекулах смол и асфальтенов химическим путем используют кислотный и щелочной гидролиз, а также VBr_3 .

Еще одним перспективным методом химической деструкции, который получил распространение в последнее время, является окисление САВ, катализируемое ионами рутения – «Ruioncatalyzedoxidation» (RICO). Данный метод был использован для:

- определения общего количества и длины n-алкильных цепей, соединенных с ароматические ядра асфальтенов;
- определения наличия и длины алкильных цепочек, соединяющих два ароматических блока асфальтенов. Кроме того, использование метода RICO может дать представление о структуре нафтоароматических блоков в молекуле асфальтенов.

Изучение продуктов окисления асфальтенов месторождений Boscan, Duri и Атабаска, позволило установить, что структурными фрагментами их молекул являются углеродные цепочки, которые могут присутствовать как в периферийной части молекул, так и в виде алифатических мостиков между ароматическими ядрами.

Наличие в смеси поликарбоновых алифатических и поликарбоновых ароматических кислот свидетельствует о том, что в структуру асфальтенов или смол входят также нафтеноароматические и полициклические фрагменты.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Пермокарбоновая залежь расположена в Усинском районе республики Коми в 40 км от Северного полярного круга. Ее размеры 6*11 км. По типу залежь массивная, сводовая, с этажом нефтеносности 350-400 м. Эффективная нефтенасыщенная толщина достигает 200 м. В разрезе выделяются три эксплуатационных объекта (нижний, средний и верхний), на которые пробурено 1071 скважин. Каждый объект разрабатывается самостоятельной сеткой скважин. Глубина залегания скважин – 1000-1500 м. Коллекторы приурочены к отложениям среднего и верхнего девона и нижней перми. Карбонатный коллектор трещиновато-кавернозно-порового типа. Трещины распространены в горизонтальном и вертикальном направлениях.

Нефть обладает аномальными неньютоновскими свойствами и относится к классу «тяжелых» высоковязких со значительным содержанием смол (21,5 %), асфальтенов (10, 2%). Содержание серы в нефти достигает 2 %, парафина до 0,4 %. Вязкость нефти в пластовых условиях 344-2024 мПа*с (по разным объектам разработки), в поверхностных до 4500 мПа*с при плотности 962 кг/м³.

В качестве объектов исследования взяты смолы и асфальтены нефти Усинского месторождения (таблица 1). Нефть, использованная в исследовании, является товарной смесью.

Таблица 1 - Физико-химические свойства Усинской нефти

Показатели	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	966,7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм /с:	3852,4
Молекулярная масса, а.е.м.	365
Элементный состав, % мас.:	

Продолжение таблицы 1

Углерод	84,94
Водород	11,98
Кислород	0,47
Сера	1,98
Азот	0,63
Н/С	1,68
Температура застывания, °С	минус 22,5
Содержание, мас. %	
твёрдых парафинов	1,24
н-алканов	1,27
механических примесей	0,0087
хлористых солей (мг/дм ³)	36,92
Компонентный состав, % мас.:	
масла (углеводороды)	73,9
смолы силикагелевые	18,0
Асфальтены	8,1
Начало кипения, °С	140
Фракционный состав, % об.выкипает до:	
150 °С	1
200 °С	5
250 °С	10
300 °С	17
350 °С	33

Усинская нефть является тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$), высоковязкой ($V_{50} > 3D$, высокосернистой (1,98 % мас.), с малым количеством светлых фракций и твердых парафинов, но с высоким содержанием смол, асфальтенов и гетероатомов (S, N, O).

2.2 Элементный анализ.

Элементный анализ исследуемых образцов определяли методом сжигания: С, Н, N – в реакторе Покровского с последующим

газохроматографическим анализом продуктов деструкции; S – колбовым методом по Шенигеру, O - рассчитывали по разности содержания элементов.

2.3 ИК – спектроскопия

Современные методы исследований азотсодержащих и СС базируются на применении комплекса физико-химических методов анализа. Среди них широкое применение имеет инфракрасная (ИК) спектроскопия, с помощью которой можно решать задачи качественного и количественного анализа вещества и судить о строении молекул.

Эффективность этого метода определяется следующими особенностями:

- универсальность (круг органических соединений, для которых применима ИК-спектроскопия, практически не ограничен);
- большая чувствительность (ничтожные примеси, не улавливаемые другими методами, можно обнаружить с помощью ИК-спектроскопии);
- избирательность. Пользуясь ИК спектрами, имеющими узкие полосы, можно легко отличать спектры близких по строению молекул, иногда не различимых по другим физико-химическим свойствам.
- характеристичность ИК спектров. Средняя часть спектра (от 1500 до 700 см) служит индивидуальной характеристикой вещества. Отдельные узкие части спектра, в длинноволновой области, характерны для различных структурных элементов молекулы (отдельных групп атомов или кратных связей), часто определяющих их химические свойства.
- простота интерпретации. Колебательные спектры во многих случаях хорошо изучены и даже могут быть рассчитаны и предсказаны.
- анализ с помощью ИК-спектроскопии требует малого количества вещества любой молекулярной массы в любом агрегатном состоянии. После анализа вещество сохраняется неизменным.

Применение ИК-спектроскопии основано на том, что каждое индивидуальное органическое соединение обладает свойственным только ему

спектром поглощения, являющимся его уникальной характеристикой.

ИК – спектры снимали на спектрофотометре «SPECORD M-80» в пленках, полученных из раствора CCl_4 , в диапазоне $4000\text{--}700\text{ см}^{-1}$.

2.4 Хромато – масс спектральный анализ

Метод основан на разделении сложной смеси хроматографическим способом и идентификации разделенных компонентов масс-спектральным анализом.

Уже давно масс-спектрометр рассматривают как отличный детектор для газовой хроматографии. Как газовый хроматограф, так и масс-спектрометр представляют собой в принципе относительно несложные приборы, а получаемые с помощью каждого из них аналитические данные просты для понимания и использования. Когда эти два прибора напрямую соединяют в единую хромато-масс-спектрометрическую систему, возможности такой системы не равны просто сумме возможностей каждого прибора; аналитические возможности увеличиваются экспоненциально.

Масс-спектрометрический детектор обладает большей чувствительностью, кроме того, он разрушает пробу, дает информацию о массе и различает скорее гомологи, чем изомеры.

Первым шагом при хромато-масс-спектрометрическом анализе является обычно сканирование по всему диапазону масс. Идентификацию проводят с помощью библиотеки спектров, чаще всего заложенной в память ЭВМ, которая одновременно и управляет работой детектора. Изучение характеристических пиков и молекулярных ионов играет важную роль при идентификации соединения. В определенном диапазоне измерены все отношения масса/заряд.

Следующим шагом является качественный анализ, для чего используют метод регистрации отдельных ионов. Для этого применяют фильтр, чтобы исследовать только несколько видов ионов и тем самым повысить чувствительность.

Хромато-масс-спектры получали на приборе TERMO – scientific. В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку TR-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм. Газ носитель – гелий.

Хроматографирование проводили в режиме программированного подъема температуры от 80 до 300 °С со скоростью 4 град/мин и затем в течение 30 мин при конечной температуре. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м.

2.5 Методика выделения и фракционирования асфальтенов

2.5.1 Методика выделения асфальтенов

Для разделения смолисто-асфальтеновых веществ использовали стандартную методику. Схема выделения асфальтенов приведена на рис.11.

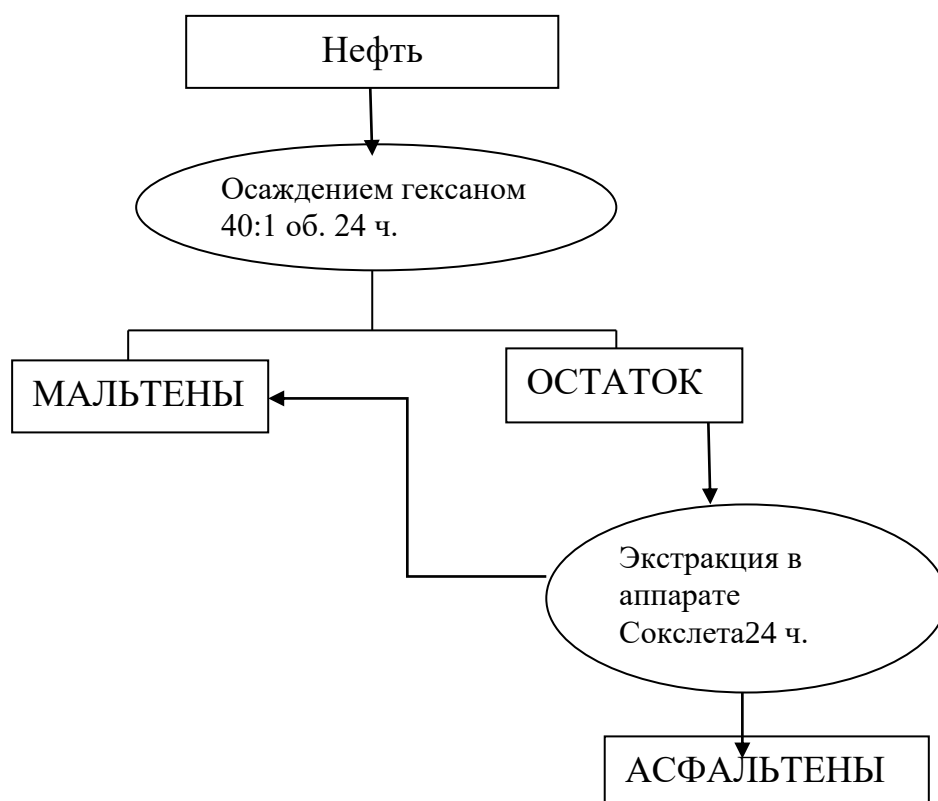


Рисунок 11 – Схема выделения асфальтенов из нефти

Навеску нефти 10 г разбавляли 40 – кратным по объему количеством н – гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов

раствор оставляли стоять в темном месте в течение 24 ч.

Для очистки асфальтенов от масел и смол использовали отмывку горячим гексаном в аппарате Сокслета. После отмывки асфальтены переносили в бюкс и сушили при комнатной температуре, а затем при 80 °С в вакуум – сушильном шкафу до постоянной массы.

Фильтрат после отмывки асфальтенов от смол и масел присоединяли к основному раствору, полученному при фильтровании асфальтенов (мальтены), и отгоняли растворитель.

2.5.2 Методика фракционирования асфальтенов

Навеску асфальтенов 10 г помещали в гильзу из фильтровальной бумаги, гильзу с асфальтенами помещали в аппарате Сокслета и экстрагировали горячим ацетоном в течение 24 часов. Ацетоновый экстракт отгоняли, доводили до постоянного веса, затем разбавляли 40-кратным избытком н – гексана и тщательно перемешивали до полного осаждения низкомолекулярных асфальтенов, раствор оставляли стоять в темном месте в течение 24 часов. В результате получали 3 фракции асфальтенов: «высокомолекулярные компоненты», «низкомолекулярные асфальтены» и «мальтены». Последние подвергали хроматографическому разделению: с получением фракций А,В,С,Д, которые последовательно элюируют гексан: бензолом (1:1), хлороформом, этилацетат:хлороформом (1:9), метанол:хлороформом (1:4). В качестве адсорбента использовали силикагель марки L-100/160. Продукты разделения «низкомолекулярных мальтенов» анализируют методами ПМР, ИК и ХМС.

2.5.3 Методика деструкции связи сера-углерод в асфальтенах

Асфальтены (0,15 -0,3)г, NiCl_2 (3г), перемешивали на ледяной бане в течение 10 минут в растворе тетрагидрофуран : метанол (3:1) – 100 мл, при

неполном растворении асфальтенов добавляли по каплям ТГФ. Затем добавляли небольшими порциями NaBH_4 (3 г) в течение 16 часов. После проведения реакции, смесь отцентрифугировали, верхнюю органическую часть отделяли. Осадок, экстрагировали не менее 3-х раз смесью хлороформ-н-гексан (2:1). Экстракт и верхний органический слой соединяли, промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем органический слой сушили над сульфатом натрия. Асфальтены из органического слоя высаживались н-гептаном, деасфальтанизат отгоняли и доводили до постоянной массы. Получали 2 фракции продуктов деструкции асфальтенов, фракция №1 нерастворимой в гексане и фракции №2 растворимой в гексане (рис. 12).

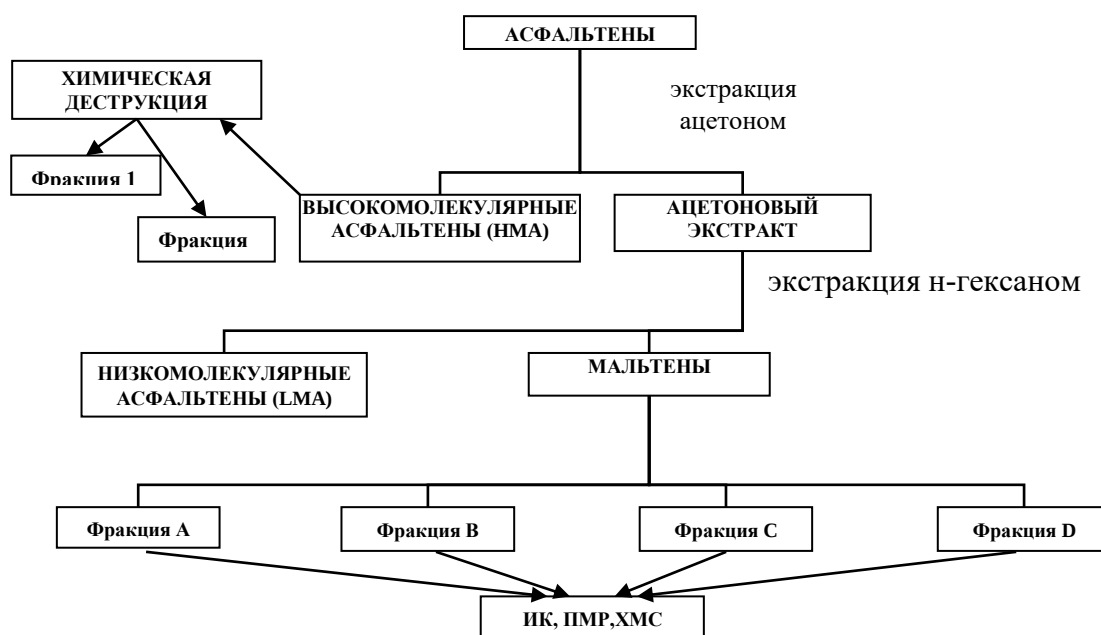


Рисунок 12 – Схема фракционирования и исследования асфальтенов нефти Усинского месторождения.

3 РАСЧЕТЫ И АНАЛИТИКА

Анализы по определению физико-химических характеристик исходной нефти выполнены в аккредитованной лаборатории Углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510476). Определялись следующие физико-химические характеристики нефти:

- плотность по ГОСТ 3900-85,
- вязкость кинематическая по ГОСТ 33-2000,
- температура застывания по ГОСТ 20287-91,
- содержание серы по ГОСТ Р 41859-2002,
- массовая доля механических примесей по ГОСТ 6370-83,
- содержание хлористых солей по ГОСТ 21534-76,
- фракционный состав по ГОСТ 2177-99,
- содержание твердых парафинов по ГОСТ 11851-85.

Из нефти Усинского месторождения были выделены асфальтены согласно прилагаемой методики[14], результаты выделения асфальтенов представлены в таблице 2.

Таблица 2– Результаты элементного анализа

Образец	Содержание, мас.%	Содержание, % мас				
		C	H	N	S	O
Исходные асфальтены	11,20	78,99	6,33	1,13	3,95	13,55

Согласно полученным результатам содержание асфальтенов в исследованном образце нефти составило 11,2 %. По результатам элементного анализа установлено, что выделенные асфальтены характеризуются очень высоким содержанием гетероатомных элементов, их содержание составляет около 19% масс. Среди гетероатомов максимальное содержание элемента кислорода 13,55 % мас., т.е. асфальтены характеризуются повышенным содержанием кислородосодержащих структур. Содержание элементов серы и

азота составляет 3,95% и 1,13% масс соответственно. Исходные асфальтены подвергли экстракционному фракционированию горячим ацетоном [33].

Данная методика фракционирования позволяет дифференцировать асфальтены по молекулярным массам, отделить низкомолекулярные асфальтены от высокомолекулярных асфальтенов. Результаты фракционирования асфальтенов Усинского месторождения представлены в табл.3. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что основную массу исходных асфальтенов составляют высокомолекулярные компоненты (92,2 % отн.). «Низкомолекулярные асфальтены» и мальтены содержатся практически в равных количествах (3,7 и 3,4 % отн., соответственно). По данным элементного анализа, особенностью «низкомолекулярных асфальтенов» и мальтенов является высокая концентрация кислорода. Такое распределение этого гетероатома находится в соответствии с результатами [5,6], согласно которым экстракция ацетоном приводит к дифференциации асфальтенов не только по молекулярной массе, но к концентрированию кислородсодержащих соединений в «низкомолекулярных асфальтенах». Также «низкомолекулярные асфальтены» и мальтены характеризуются более низким содержанием серы и азота по сравнению с высокомолекулярными компонентами.

Таблица 3 – Результаты фракционирования исходных асфальтенов

Образец	Содержание, мас. %	Содержание, мас. %				
		C	H	N	S	O
Высокомолекулярные компоненты	92,2	78,92	6,86	1,14	3,42	9,66
Низкомолекулярные асфальтены	3,7	73,27	7,42	0,75	2,82	15,74
Мальтены	3,4	77,02	7,15	0,84	2,75	12,24

Из анализа ПМР- спектров следует, что относительное содержание протонов в ароматических структурных фрагментах мальтенов ниже (10,35 % отн), чем в обеих фракциях исходных асфальтенов Усинской нефти (13,44 и 12,60 % отн.). Мальтены отличаются более высокой долей протонов СН-, СН₂-

и CH_3 -групп, находящихся в α - положении к ароматическому ядру. (табл.4).

Таблица 4 Распределение атомов водорода в структурных фрагментах продуктов разделения асфальтенов Усинской нефти (% отн.)

Образец	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
Усинская нефть				
Высокомолекулярные компоненты	13,44	23,90	48,75	13,92
Низкомолекулярные асфальтены	12,60	24,71	47,62	15,07
Мальтены	10,35	27,54	47,91	14,20

ИК-спектры продуктов разделения, в целом, достаточно близки по набору характеристических полос, свидетельствующих о присутствии в составе исследуемых асфальтенов ароматических ($1600, 860, 820, 760 \text{ см}^{-1}$), карбонил - ($1720, 1706\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$) и сульфоксидсодержащих (1030 см^{-1}) соединений.

Согласно результатам разделения мальтенов Усинской нефти на силикагеле ($100/160$), максимальным выходом характеризуются фракции В ($28,76 \text{ \% отн.}$) и С ($46,35\% \text{ отн.}$). На долю наименее полярной фракции А и самой полярной фракции D приходится $9,25$ и $13,31 \text{ \% отн.}$ соответственно. Все фракции С и D были охарактеризованы методами ПМР- и ИК-спектроскопии. Состав фракций А и В исследован с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Таблица5– Результаты хроматографического разделения мальтеновой фракции асфальтенов Усинской нефти.

Образец	Содержание, % мас.	Содержание, % мас			
		А	В	С	Д
Мальтены	97,67	9,25	28.76	46.35	13.31

Таблица 6 Относительное содержание (%) протонов в ароматических (H_{ar}) и алифатических ($\text{H}_{\alpha}, \text{H}_{\beta}, \text{H}_{\gamma}$) в структурных фрагментах мальтенов и их продуктов разделения

Образец	H_{ar}	H_{α}	H_{β}	H_{γ}
Усинская нефть				
Мальтены	10,35	27,54	47,91	14,20
С	11,58	17,75	51,00	19,67
Д	7,27	21,10	55,05	16,58

В ИК- спектрах (рисунки 13, 14) фракций С и D присутствует тот же набор полос поглощения, что и в исходных мальтенах. При этом в спектрах фракции С более ярко проявляются полосы поглощения, характерные для кислот, а в спектрах фракций D – для амидов и сульфоксидов. Аналогичный характер распределения кислот и сульфоксидов по фракциям разделения мальтенов установлен для мальтенов и асфальтенов асфальтита Атабаски.

По данным ПМР относительное содержание протонов в ароматических структурных фрагментах фракций С выше, чем в исходных мальтенах и фракциях D (табл. 7). Это свидетельствует о большей концентрации в них ароматических структур.

Результаты ХМС исследования свидетельствуют, что компоненты исследуемых фракций А представлены, главным образом, нормальными и изопреноидными алканами. В составе н-алканов присутствуют соединения с количеством атомов углерода от C_{14} до C_{33} . Максимум в их распределении приходится на углеводороды C_{16} . Среди изоалканов установлены соединения от C_{15} до C_{26} (рисунок 13).

В составе фракций В установлено присутствие АУ и гетероатомных соединений. Ароматические УВ представлены би-, три-, тетра- и пентациклическими структурами (табл. 8). Их основную массу составляют соединения нафталинового (50,1 % отн.) и фенантренового (26,5 % отн.) рядов (рисунки 13, 14). В алкильных заместителях (C_n) этих соединений содержится от 1 до 4 атомов углерода. В случае алкилнафталинов преобладают C_2 -гомологи, в случае алкилфенантронов – C_1 -гомологи.

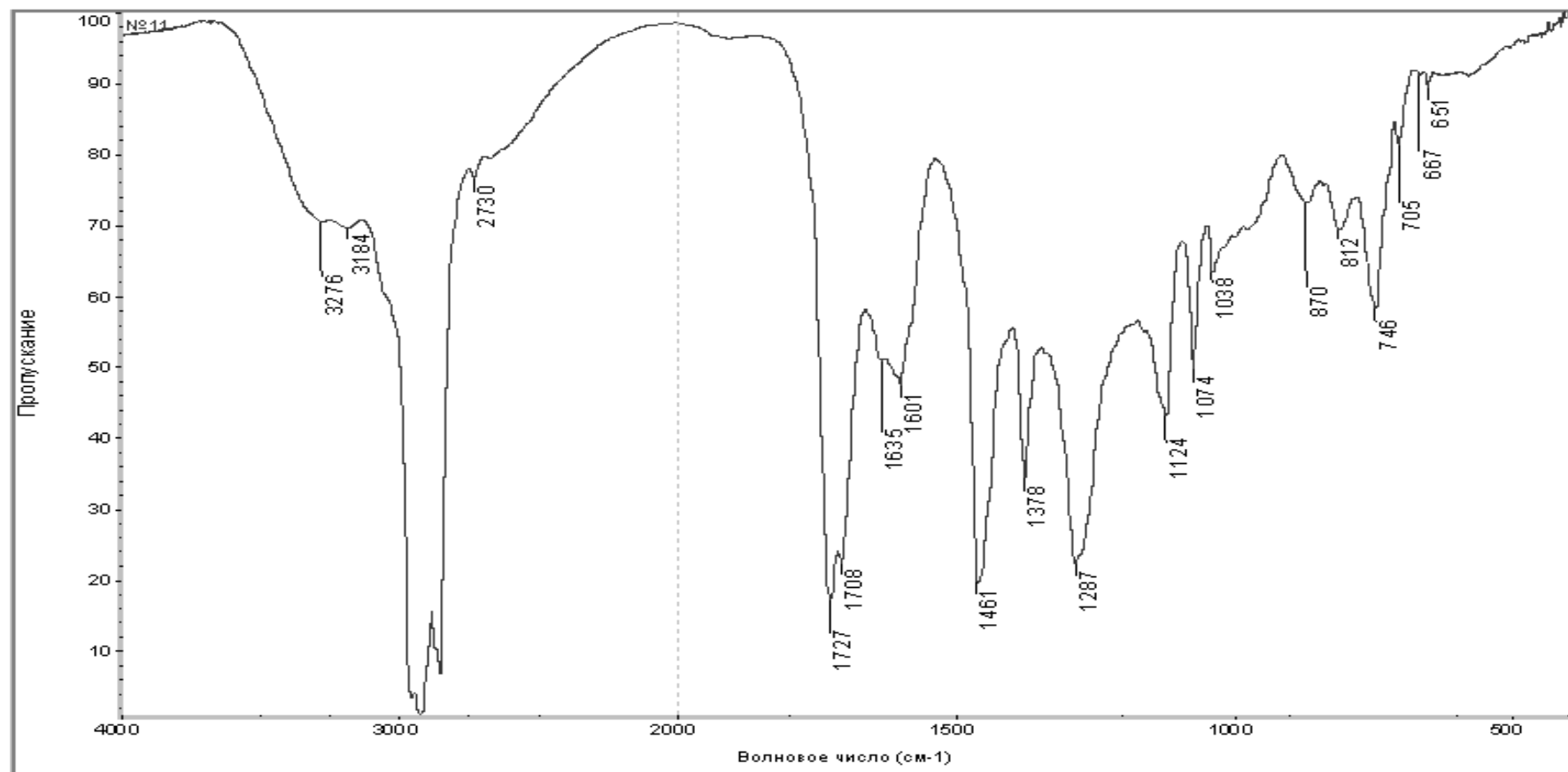


Рисунок 13–ИК-спектры фракций С Усинской нефти

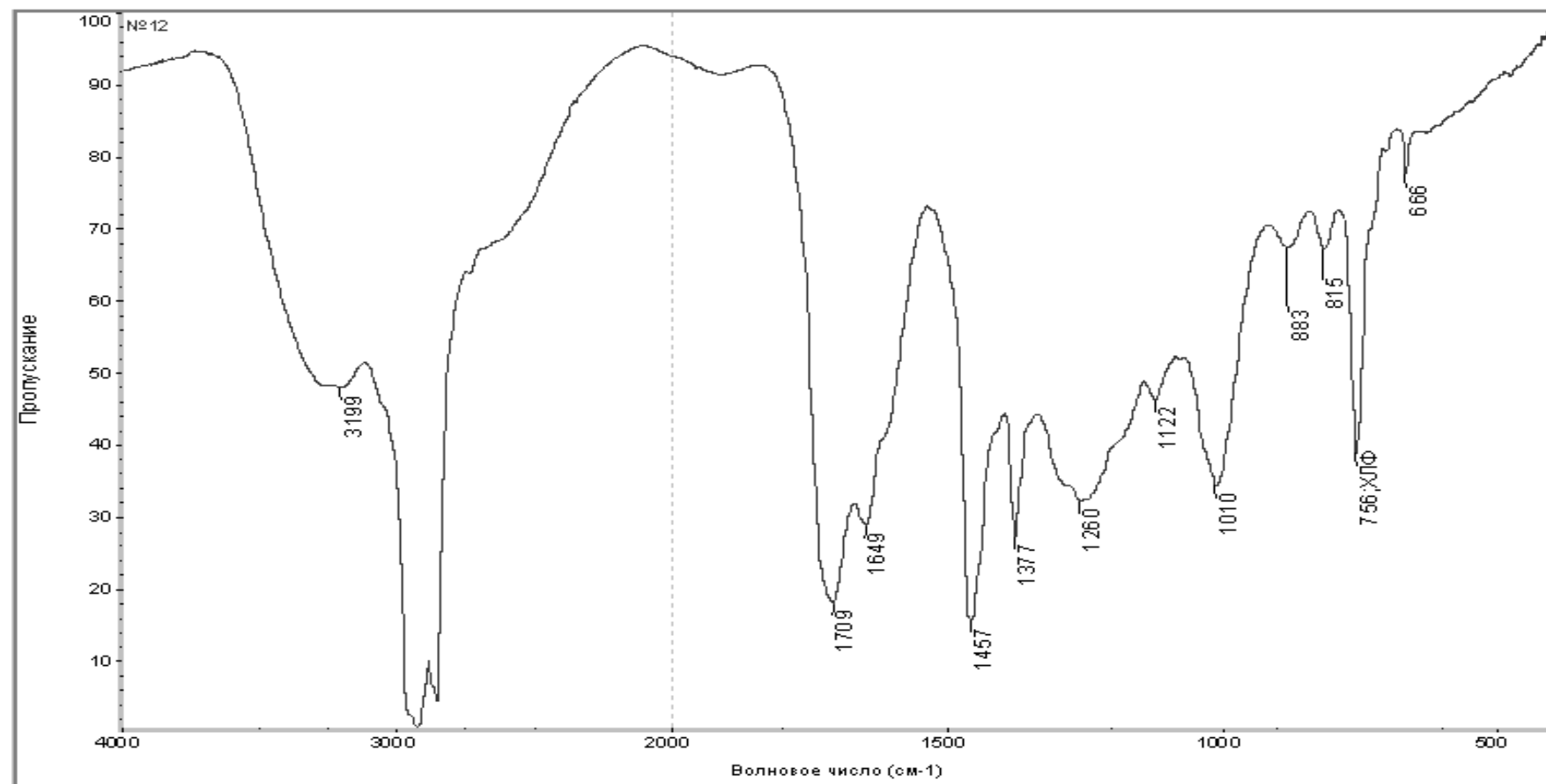


Рисунок 14–ИК-спектры фракций D Усинской нефти

Среди тетрациклических ароматических УВ (m/z 202, 228) идентифицированы флуорантен (4), пирен (5), трифенилен (6), хризен (7), бензо[а]антрацен (8), нафтацен (9), бензо[с]фенантрен (10) и их C_1 - C_2 -алкилгомологи, среди пентациклических (m/z 252) соединений – перилен (11), бензо[к]флуорантен (12), бензо[а]пирен (13) и их C_1 - C_2 -алкилпроизводные.

В смеси ароматических УВ определены и фенилзамещенные структуры, представленные дифенилом (m/z 154), фенилнафталинами (m/z 204), их C_1 - C_3 -алкилпроизводными и терфинами (m/z 230). Преобладают алкилдифенилы, с максимальным содержанием C_2 -гомологов (табл. 8).

Среди гидроароматических УВ, концентрация которых незначительна, установлено присутствие флуорена (m/z 166) и его C_1 -метилзамещенных структур, 7Н-бензо[de]антрацена (m/z 216), 7Н-бензо[b]флуорена, 11Н-бензо[с,а]флуорена, 7,12-дигидробензо-[а]антрацена (m/z 230), 5,12-дигидронафтацена, 5,6-дигидрохризена.

Сернистые соединения представлены дибензо- (ДБТ) и нафтобензотиофенами (НБТ).

В составе ДБТ исследуемых фракций присутствует начальный член ряда и его C_1 - C_3 алкилгомологи (рисунок 11). Преобладают алкилпроизводные ДБТ. Среди C_1 -ДБТ (m/z 198) идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилзамещенные структуры, среди C_2 -ДБТ (m/z 212) - 4- и 2-этил-, 4,6-, 2,4-, 1,3-, (2,6-+3,6-), (2,7-+2,8-+3,7-), (1,4-+1,6-+1,8-), (1,7-+/1,9-+/3,4-)-диметилзамещенные ДБТ

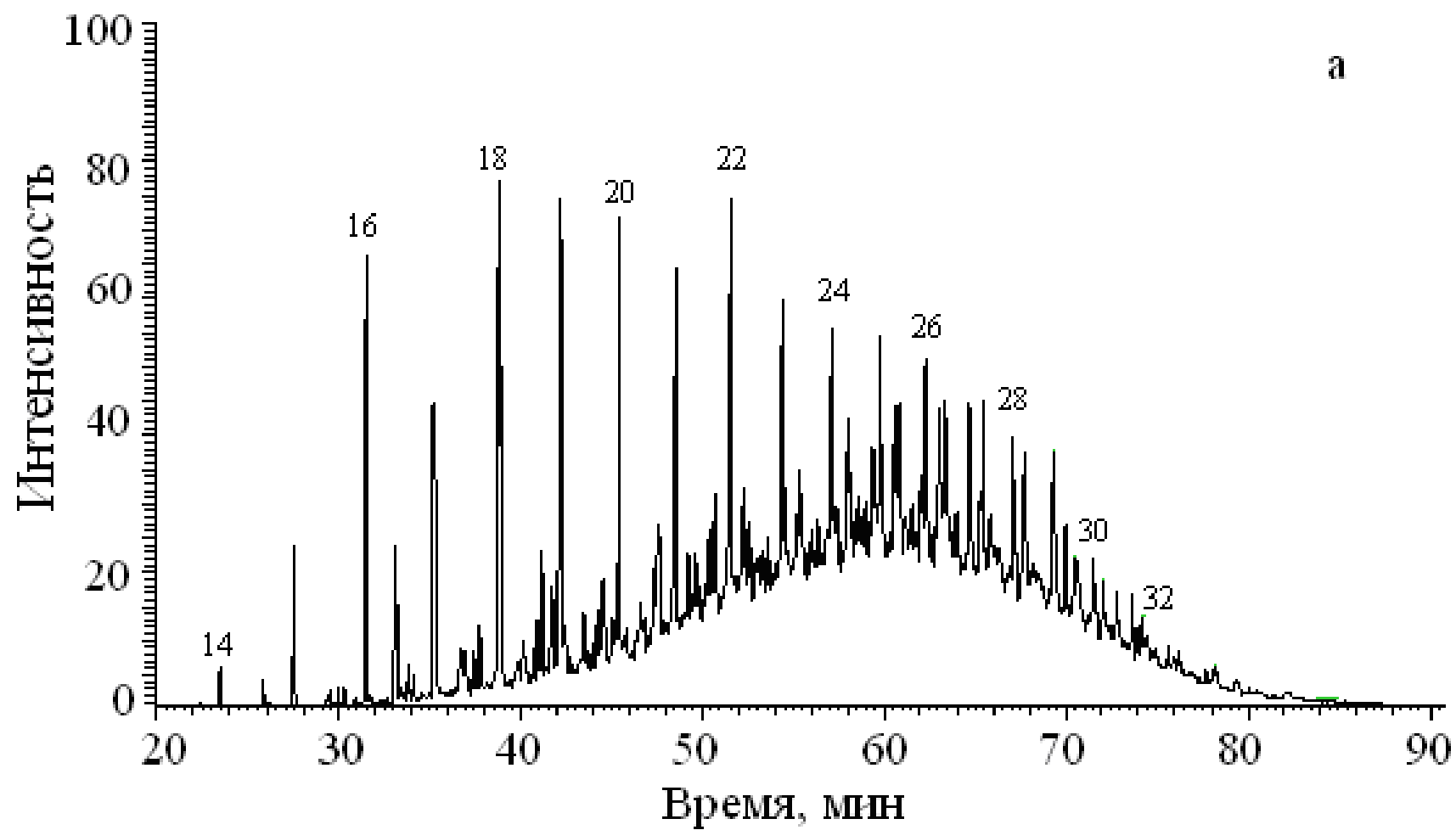


Рисунок 15 – Масс-фрагментограммы фракций А Усинской нефти (б) по иону m/z 57 (алканы)

б)

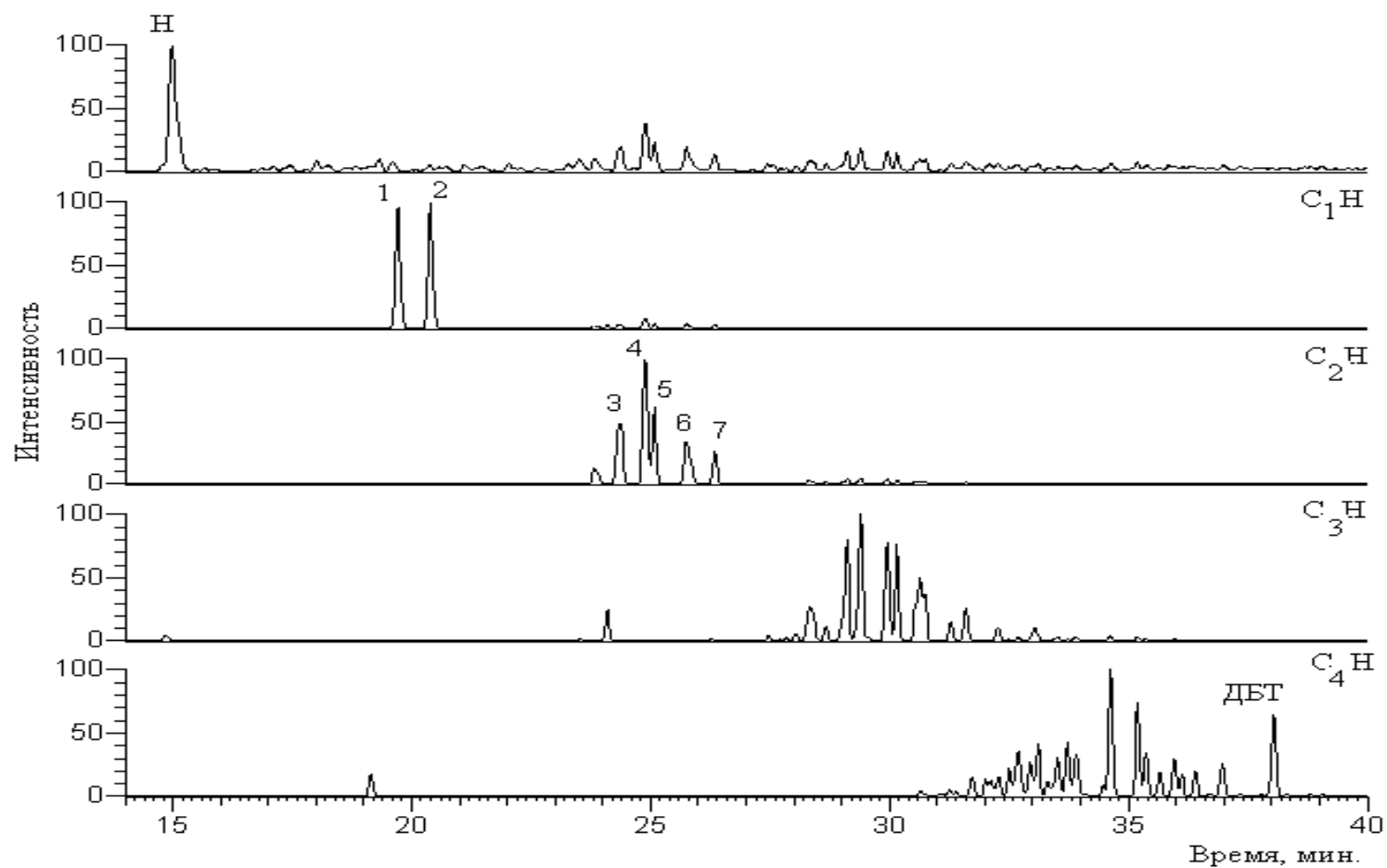


Рисунок 16– Масс-хроматограммы фракций В Усинской нефти (б) по ионам m/z 128, 142, 156, 170, 184 (нафталины). 1 – 2-метил-; 2 - 1-метил-; 3 – 2,6+2,7+1,7-диметил-; 4 – 1,3-диметил-; 5 – 1,6-диметил-; 6 – 2,3-диметил-; 7 – 1,2-диметил-нафталин

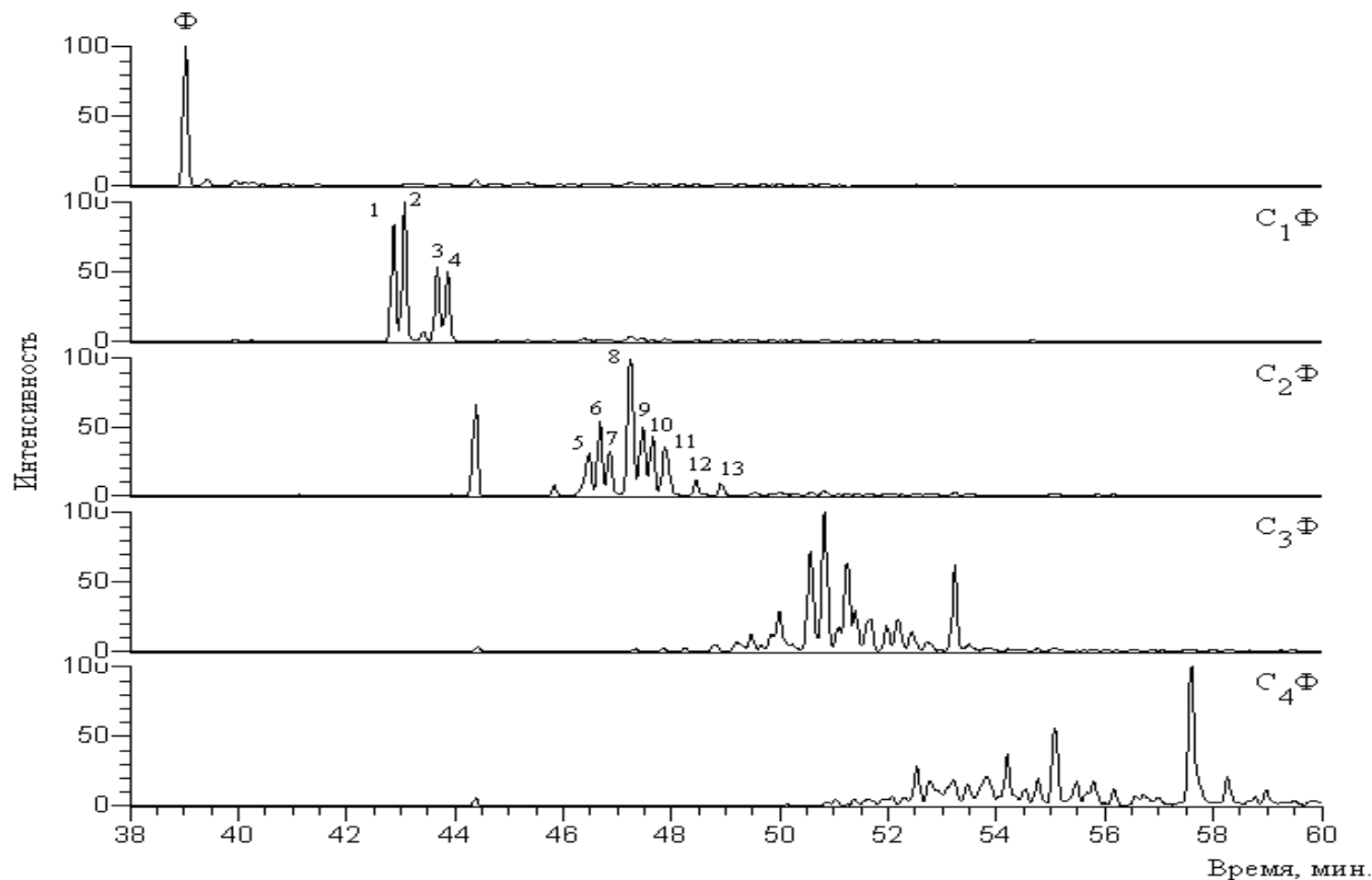


Рисунок 17 – Масс-хроматограммы фракций В и Усинской нефти (б) по ионам m/z 178, 192, 206, 220, 234 (фенантрены). 1 – 3-метил-; 2 - 2-метил-; 3 – 9-метил-; 4 – 1-метил-; 5 – 3-этил-; 6 – 9-/2-/1-этил-+3,6-диметил; 7 – 2,7-диметил-; 8 – 1,3-+3,9-+2,10-+3,10-диметил; 9 – 2,5-+2,9-+1,6-диметил; 10 – 1,7-диметил; 11 – 1,9-+4,9-+4,10-диметил; 12 – 1,8-диметил; 13 – 1,2-диметил-фенантрен

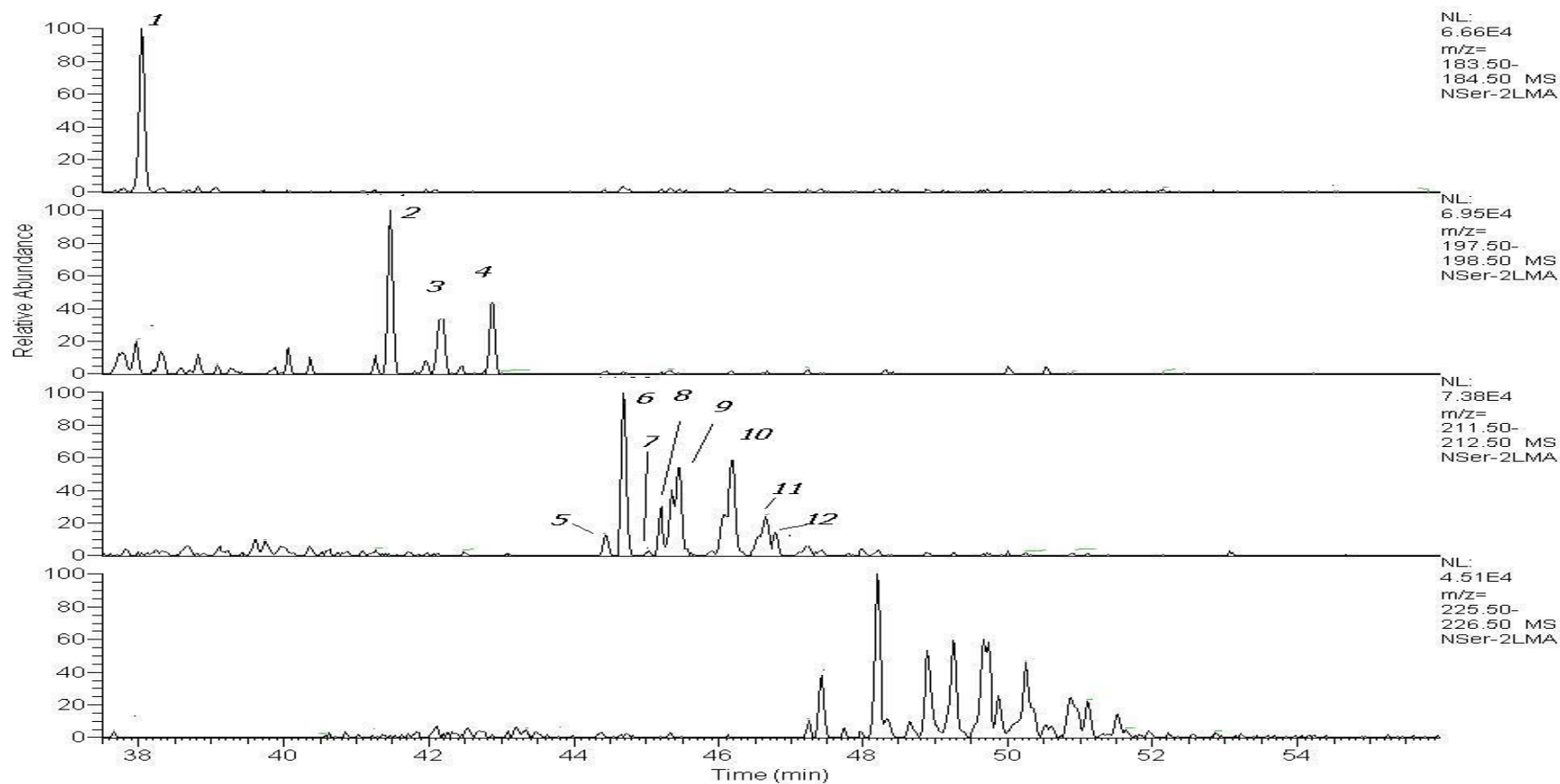
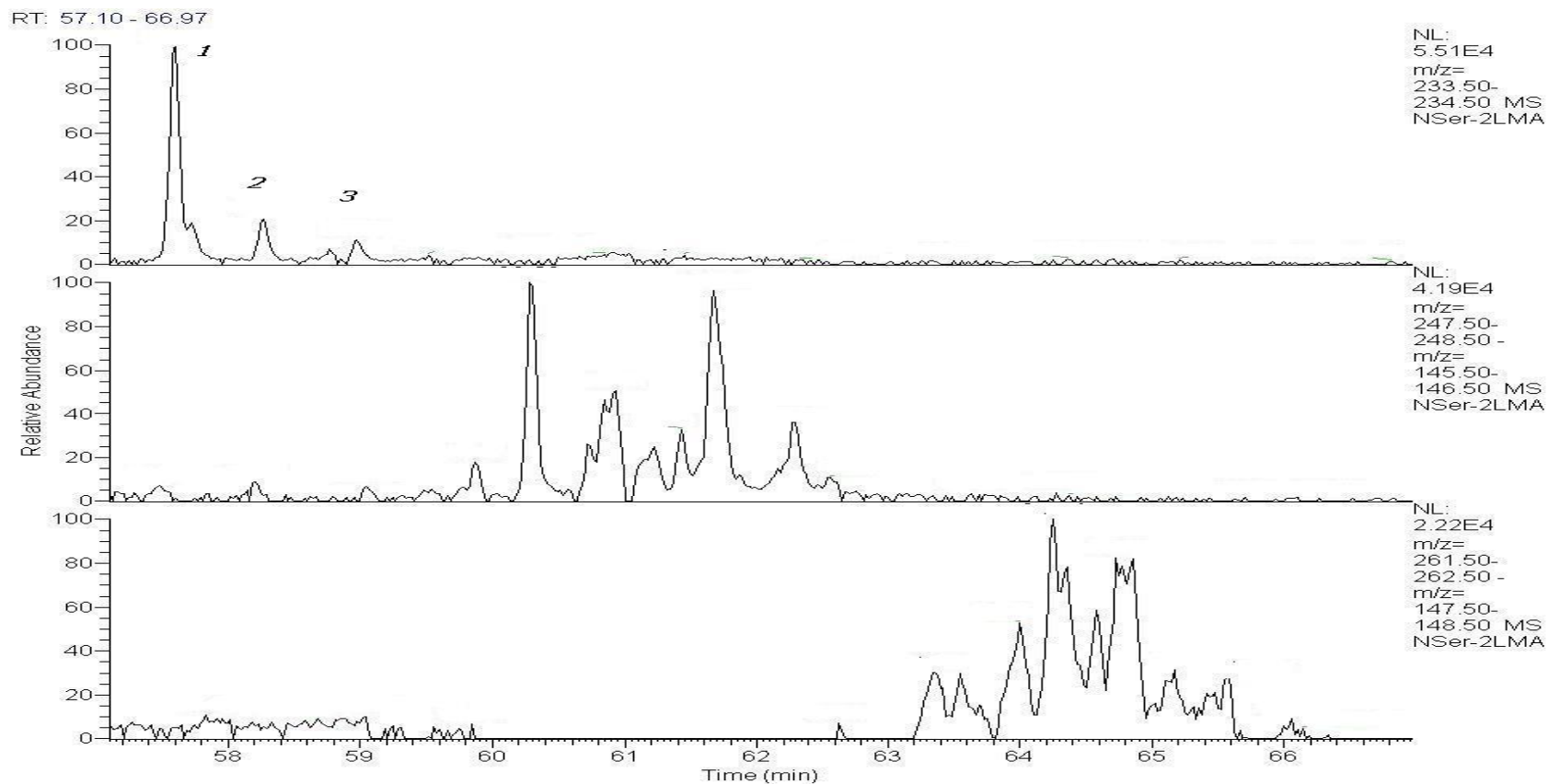


Рисунок 18 – Масс-хроматограммы фракции В асфальтенов Усинской нефти (б) по ионам m/z 184,198, 212, 226 (дибензотиофены). 1 – ДБТ; 2 - 4-метил-; 3 – 2-+3-метил-; 4 – 1-метил-; 5 – 4-этил-; 6 – 4,6-диметил-; 7 – 2-этил-; 8 – 2,4-диметил-; 9 – 2,6-+3,6-диметил-; 10 – 2,7-+2,8-+3,7-диметил-; 11 – 1,3-диметил-; 12 – 1,7-+1,9-+3,4-диметилДБТ



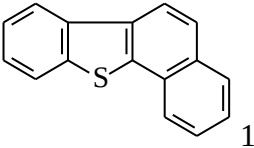
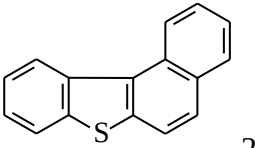
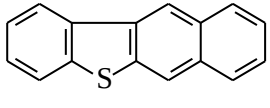
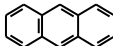
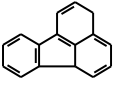
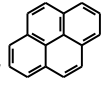
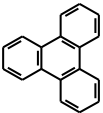
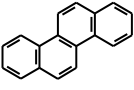
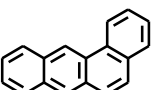
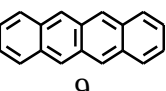
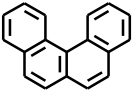
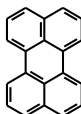
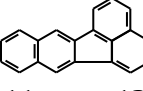
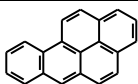
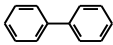
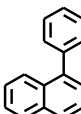
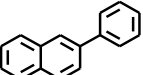
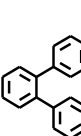
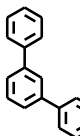
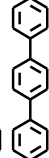
		
[1,2-b]-НБТ	[2,1-b]-НБТ	[2,3-b]-НБТ

Рисунок 19 – Масс-хроматограммы фракций В и У синской нефти (б) по ионам m/z 232,248, 262, (нафтобензотиофены)

Таблица 7 – Содержание (% отн.) ароматических углеводородов и их алкилзамещенных гомологов в асфальтенах тяжелой нефти Усинского месторождения

Общая формула	Структурная формула	Соединение, брутто-формула, m/z	Содержание в образце
1	2	3	4
C_nH_{2n-12}	 1	<i>Бициклические АУ</i>	50,1
		Нафталины (Н): C_0H , $C_{10}H_8$, 128 C_1H , $C_{11}H_{10}$, 142 C_2H , $C_{12}H_{12}$, 156 C_3H , $C_{13}H_{14}$, 170 C_4H , $C_{14}H_{16}$, 184	2,6 12,6 17,9 13,3 3,8
C_nH_{2n-18}	 2	<i>Трициклические АУ</i>	26,5
		Антрацен (А): C_0A , $C_{14}H_{10}$, 178	0,2
	 3	Фенантрены (Ф): $C_0\Phi$, $C_{14}H_{10}$, 178 $C_1\Phi$, $C_{15}H_{12}$, 192 $C_2\Phi$, $C_{16}H_{14}$, 206 $C_3\Phi$, $C_{17}H_{16}$, 220 $C_4\Phi$, $C_{18}H_{18}$, 234	5,9 8,3 7,4 4,0 0,9
C_nH_{2n-22}	 4	<i>Тетрациклические АУ</i>	7,6
		 5 C_0 , $C_{16}H_{10}$, 202 C_1 , $C_{17}H_{12}$, 216 C_2 , $C_{18}H_{14}$, 230	2,7 0,7 0,4
C_nH_{2n-24}	 6  7  8  9  10	C_0 , $C_{18}H_{12}$, 228 C_1 , $C_{19}H_{14}$, 242 C_2 , $C_{20}H_{16}$, 256	1,7 1,4 0,7
C_nH_{2n-28}	 11  12	<i>Пентациклические АУ</i>	2,7
		C_0 , $C_{20}H_{12}$, 252 C_1 , $C_{21}H_{14}$, 266 C_2 , $C_{22}H_{16}$, 280	1,6 0,9 0,2

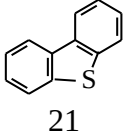
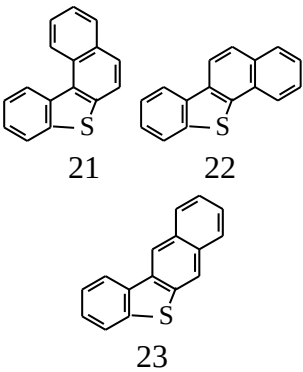
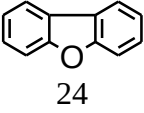
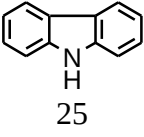
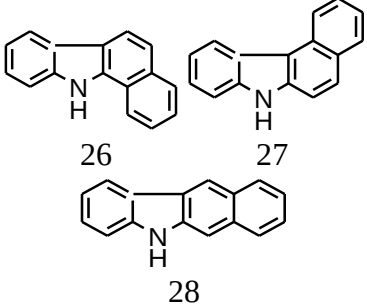
	 13		
--	---	--	--

1	2	3	4
Фенилзамещенные АУ			
C_nH_{2n-14}	 14	Дифенилы (ДФ): C_0DF , $C_{12}H_{10}$, 154 C_1DF , $C_{13}H_{12}$, 168 C_2DF , $C_{14}H_{14}$, 182 C_3DF , $C_{15}H_{16}$, 196 C_4DF , $C_{16}H_{17}$, 210	7,5 1,9 1,2 2,2 1,2 1,0
C_nH_{2n-20}	 15  16	Фенилнафталины (ФН): пара-ФН, $C_{16}H_{12}$, 204 орто-ФН, $C_{16}H_{12}$, 204 $C_1ФН$, $C_{17}H_{14}$, 218 $C_2ФН$, $C_{18}H_{16}$, 232 $C_3ФН$, $C_{19}H_{18}$, 246	2,4 0,2 0,9 0,7 0,4 0,2
C_nH_{2n-22}	 17  18  19	Терфенилы (Тф), $C_{18}H_{14}$, 230: Орто-Тф Мета-Тф Пара-Тф	0,20 0,04 0,04 0,12

ГАС фракции В асфальтенов Усинской нефти представлены сложной смесью соединений серы, кислорода и азота (табл. 7). В составе сернистых соединений (СС) присутствуют бензо-, дибензо- и нафтобензотиофены (рисунки 11,12). Доминируют дибензотиофены (60,1 % отн.). В составе ДБТ исследуемых фракций В присутствует начальный член ряда и его C_1 - C_3 алкилгомологи (рисунок 19). Преобладают алкилпроизводные ДБТ. Среди C_1 -ДБТ (m/z 198) идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилзамещенные структуры, среди C_2 -ДБТ (m/z 212) - 4- и 2-этил-, 4,6-, 2,4-, 1,3-, (2,6-+3,6-), (2,7-+2,8-+3,7-), (1,4-+1,6-+1,8-), (1,7-+/1,9-+/3,4-)-диметилзамещенные ДБТ.

Бициклические СС представлены практически в равных концентрациях C_2 - и C_3 -алкилпроизводными. НБТ представлены [2,1-b]- (1), [1,2-b]- (2), [2,3-d]-(3) НБТ и их C_1 - и C_2 -алкилгомологами (рисунок 12). Во обеих фракциях В в составе изомерных НБТ преобладает нафто[2,1-b]-бензотиофен (1).

Таблица 8 – Содержание ароматических гетероатомных соединений в асфальтенах тяжелой нефти Усинского месторождения, % отн.

Общая формула	Структурная формула	Соединение, брутто-формула, m/z	Содержание в образце
Сернистые соединения			100
$C_nH_{2n-10}S$	 20	Бензотиофены (БТ): C_2BT , $C_{10}H_{10}S$, 162 C_3BT , $C_{11}H_{12}S$, 176	7,0 3,8 3,2
$C_nH_{2n-16}S$	 21	Дибензотиофены (ДБТ): C_0DBT , $C_{12}H_8S$, 184 C_1DBT , $C_{13}H_{10}S$, 198 C_2DBT , $C_{14}H_{12}S$, 212 C_3DBT , $C_{15}H_{14}S$, 226 C_4DBT , $C_{16}H_{16}S$, 240	60,1 5,8 12,0 22,1 15,4 4,8
$C_nH_{2n-18}S$	 21 22 23	Нафто[b]бензотиофены (БНТ): C_0HBT , $C_{14}H_{10}S$, 234 C_1HBT , $C_{15}H_{12}S$, 248 C_2HBT , $C_{16}H_{14}S$, 262	32,9 8,5 16,0 8,3
Кислородсодержащие соединения			100
$C_nH_{2n-16}O$	 24	Дибензофураны (ДБФ): C_0DBF , $C_{12}H_8O$, 168 C_1DBF , $C_{13}H_{10}O$, 182 C_2DBF , $C_{14}H_{12}O$, 196	9,6 29,5 60,9
Азотистые соединения			100
$C_nH_{2n-15}N$	 25	Карбазолы (К): C_0K , $C_{12}H_9N$, 167 C_1K , $C_{13}H_{11}N$, 181 C_2K , $C_{14}H_{13}N$, 195 C_3K , $C_{15}H_{15}N$, 209 C_4K , $C_{16}H_{17}N$, 223 C_5K , $C_{17}H_{19}N$, 237	33,0 0,0 4,5 10,9 7,7 9,3 0,6
$C_nH_{2n-21}N$	 26 27 28	Бензокарбазолы (БК): C_0BK , $C_{16}H_{11}N$, 217 C_1BK , $C_{17}H_{13}N$, 231 C_2BK , $C_{18}H_{15}N$, 245 C_3BK , $C_{19}H_{17}N$, 259	67,0 8,9 23,4 19,1 15,7

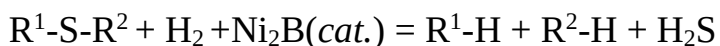
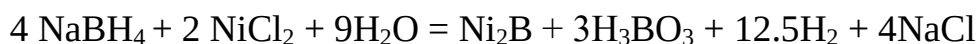
Кислородсодержащие соединения представлены дибензофураном и его (C₁-C₂)-гомологами. Максимальным содержанием характеризуются C₂-дибензофураны.

Среди азотистых соединений установлены (C₁-C₃)-алкилкарбазолы и бензо[а]- (26), бензо[с]- (27) и бензо[б]карбазолы (28) и (C₁ – C₃)-бензокарбазолы. Преобладают бензокарбазолы с максимальным содержанием C₁-C₂алкилпроизводных.

Наряду с термическими методами изучения структуры смол и асфальтенов все большее распространение получают работы, направленные на мягкую селективную деструкцию САВ и анализ получаемых продуктов, позволяющие установить детали строения «блоков», из которых состоят макромолекулы смол и асфальтенов.

Так на основании исследования продуктов селективной химической деструкции могут быть получены данные о наличии и качественном составе алифатических $-(CH_2)_n-$, сульфидных-S- связей в структуре смол и асфальтенов [33].

Для разрушения C–S связи в молекулах асфальтенов предлагается использовать NaBH₄, который является мягким десульфидирующим агентом и позволяет быстро и эффективно разрушать C–S связь в молекулах смол и асфальтенов. Кроме того его применение не требует никакого специального оборудования.



Асфальтены (0,2 г), NiCl₂ (3г), перемешивали на ледяной бане в течение 10 минут в растворе тетрагидрофуран : метанол (3:1) – 100 мл, при неполном растворении асфальтенов добавляли по каплям ТГФ. Затем добавляли небольшими порциями NaBH₄ (3 г) в течение 16 часов. После проведения реакции, смесь отцентрифугировали, верхнюю органическую часть отделили. Осадок экстрагировали не мене 3-х раз смесью хлороформ - н-гексан (2:1). Экстракт и верхний органический слой соединяли, промывали

насыщенным водным раствором хлорида натрия, затем органический слой сушили над сульфатом натрия. Асфальтены из органического слоя высаживались н-гептаном, деасфальтизат отгоняли и доводили до постоянной массы. Получали 2 фракции продуктов деструкции асфальтенов, фракция №1 нерастворимой в гексане и фракции №2 растворимой в гексане.

Результаты деструкции представлены в таблице 9. В результате деструкции связей сера - углерод в макромолекулах высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения, количество фракции № 2 растворимой в гексане – «мальтены») составило 33,33% мас. от исходных асфальтенов. Таким образом, можно предположить, что в результате разрыва связей сера-углерод в асфальтенах образовались соединения с достаточно низкой молекулярной массой, которые растворимы в неполярных растворителях.

Таблица 9 – Результаты деструкции высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения

Образец	Содержание, % мас.
Фракция №1 (остаточные асфальтены)	67,67
Фракции №2 растворимая в гексане	33,33

Полученные в результате деструкции фракции №1 и №2 исследовались методом ИК-спектроскопии. ИК спектры фракции №1 асфальтенов, в целом, достаточно близки с ИК спектром исходных асфальтенов. В них присутствуют полосы поглощения ароматических соединений различной степени замещенности ($1600, 860, 820, 760 \text{ см}^{-1}$), не интенсивные полосы поглощения C=O группы карбоновых кислот ($1706 - 1700 \text{ см}^{-1}$) и других карбонильных соединений, в частности, амидов ($1700 - 1600 \text{ см}^{-1}$). Наличие поглощения при 1030 см^{-1} указывает на присутствие в структуре асфальтеновых компонентов сульфоксидных групп до и после деструкции. Во фракции 2 (растворимой в н-гексане) также отмечается наличие полос поглощения ароматических

соединений различной степени замещенности ($1600, 860, 820, 760 \text{ см}^{-1}$), полосы поглощения $\text{C}=\text{O}$ группы карбоновых кислот более интенсивны, появляется полоса 1731 см^{-1} , которая в исходных асфальтенах практически отсутствовала. Следует отметить, более высокое разрешение полос поглощения в этой фракции, что уже вероятно указывает на отсутствие таких же межмолекулярных связей и самоассоциатов как и у асфальтенов, в этой фракции.

Растворимую в н-гексане фракцию №2 («мальтены») подвергали хроматографическому разделению на силикагеле ($100/160$). Десорбцию осуществляли последовательно смесью н-гексана и бензола ($1:1$), метанола и хлороформа ($1:4$) с получением фракции А (слабополярной) и В (полярной).

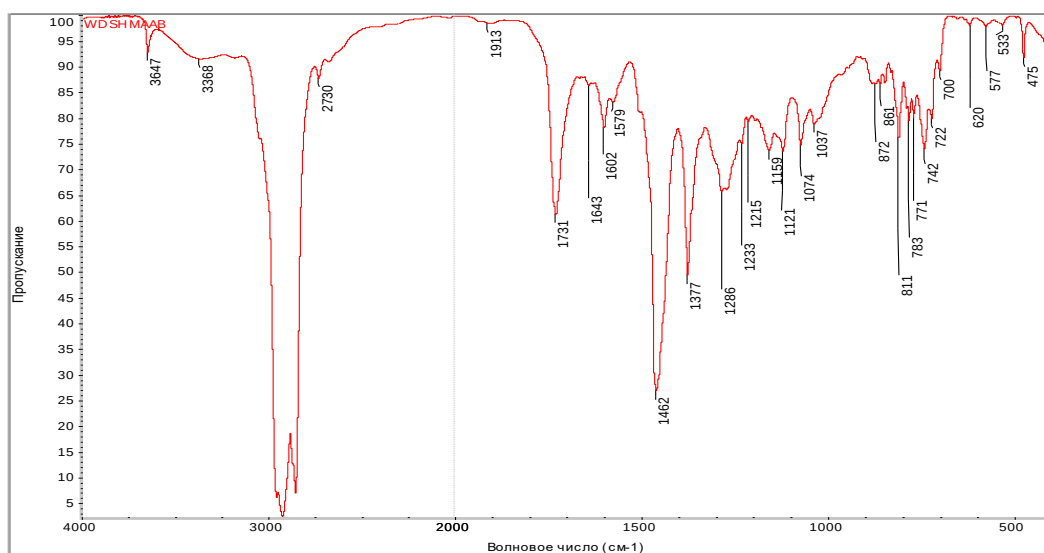
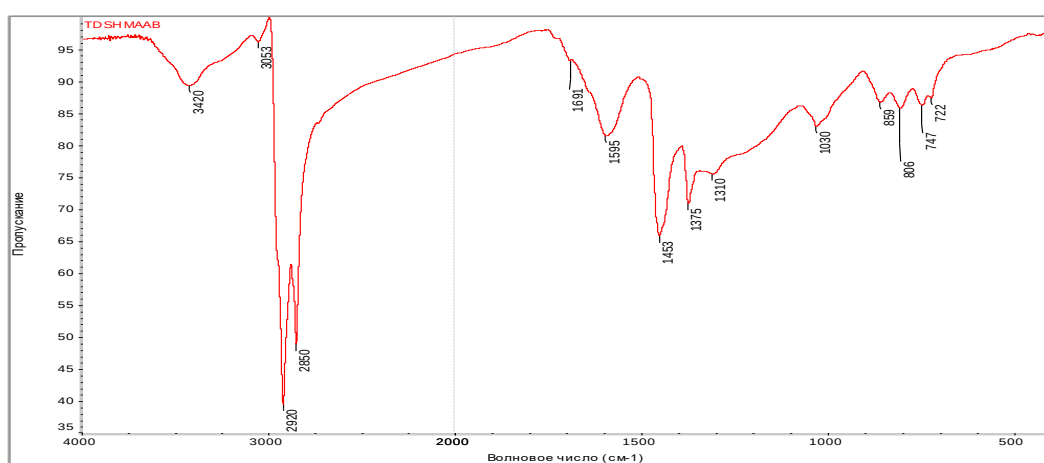
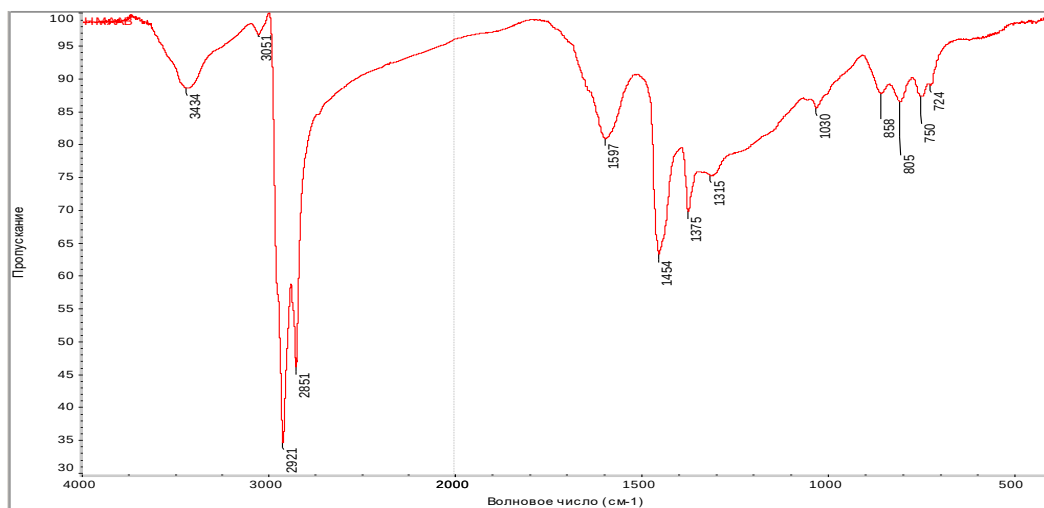


Рисунок 20 –ИК-спектры НМА –асфальтенов Усинской нефти и фракций 1 и 2 продуктов деструкции асфальтенов Усинской нефти.

Фракции Аохарактеризована с помощью хромато-масс-спектрометрии.

Результаты ХМС исследования свидетельствуют, что компоненты исследуемых фракций А представлены, главным образом, нормальными алканами. В составе н-алканов присутствуют соединения с количеством атомов углерода от C_{14} до C_{33} . Максимум в их распределении приходится на углеводороды C_{20} до C_{21} . Изоалканы присутствуют в следующих количествах.

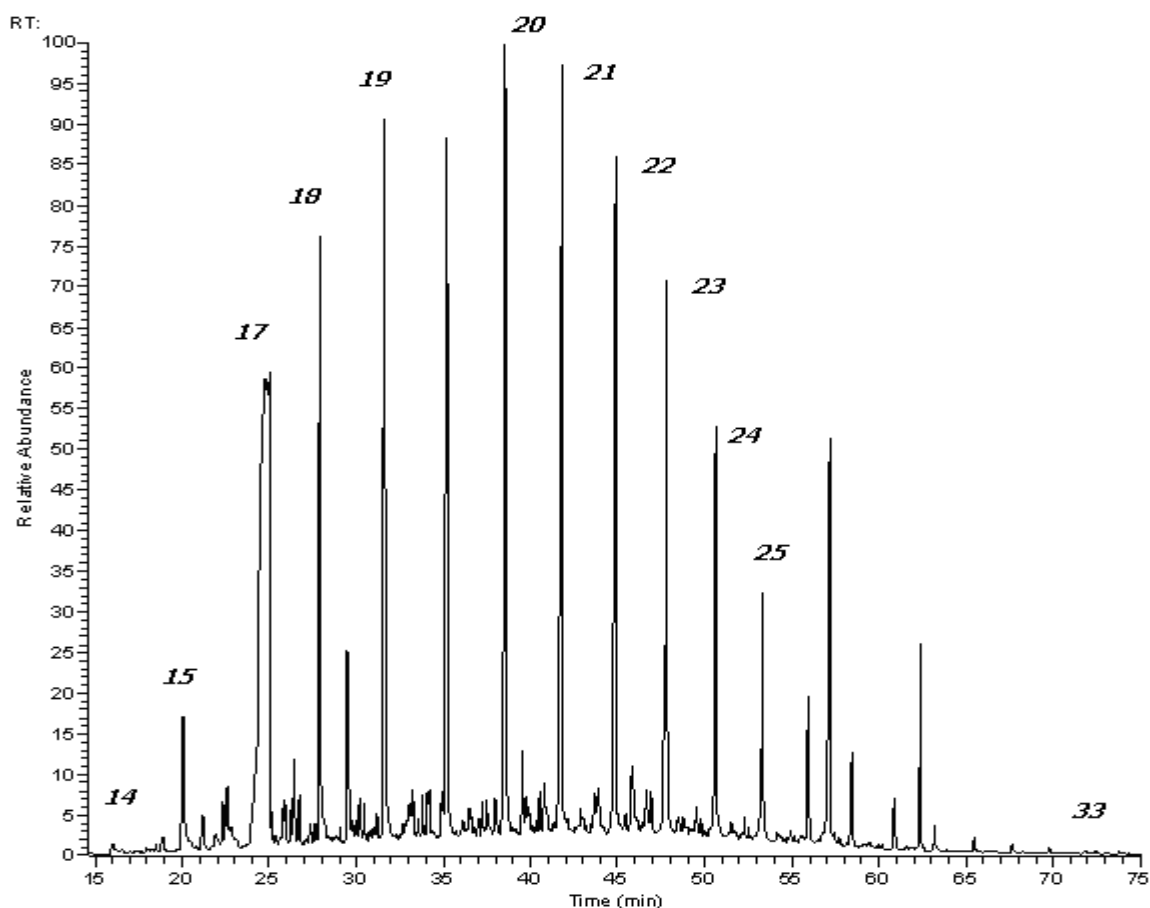


Рисунок 21– Масс-фрагментограмма алканов продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения иону $m/z = 57$.

Циклоалканы представлены гомологическим рядом соединений от C_{16} до C_{25} . Явное преобладание в их масс-спектрах фрагментного иона с m/z 83 позволяет отнести перечисленные соединения к алкилциклогексанам.

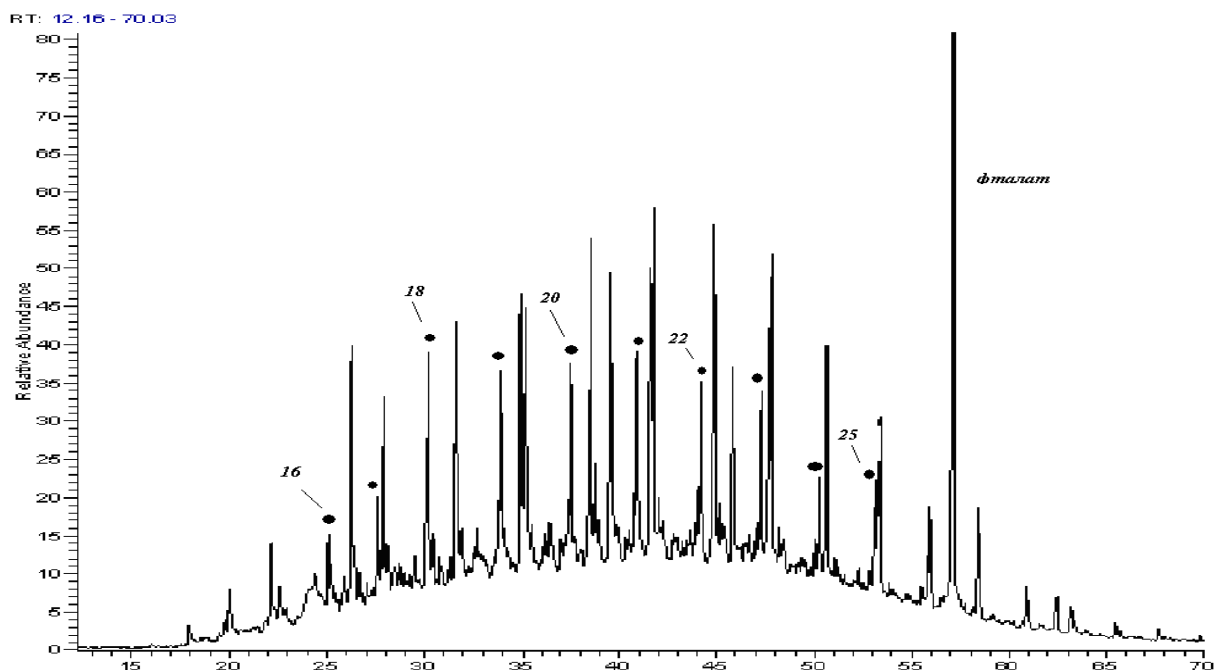


Рисунок 22 – Масс-фрагментограмма циклогексанов продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения по иону $m/z = 83$.

* - маркером отмечены алкилциклогексаны (цифрами количество атомов углерода в молекуле).

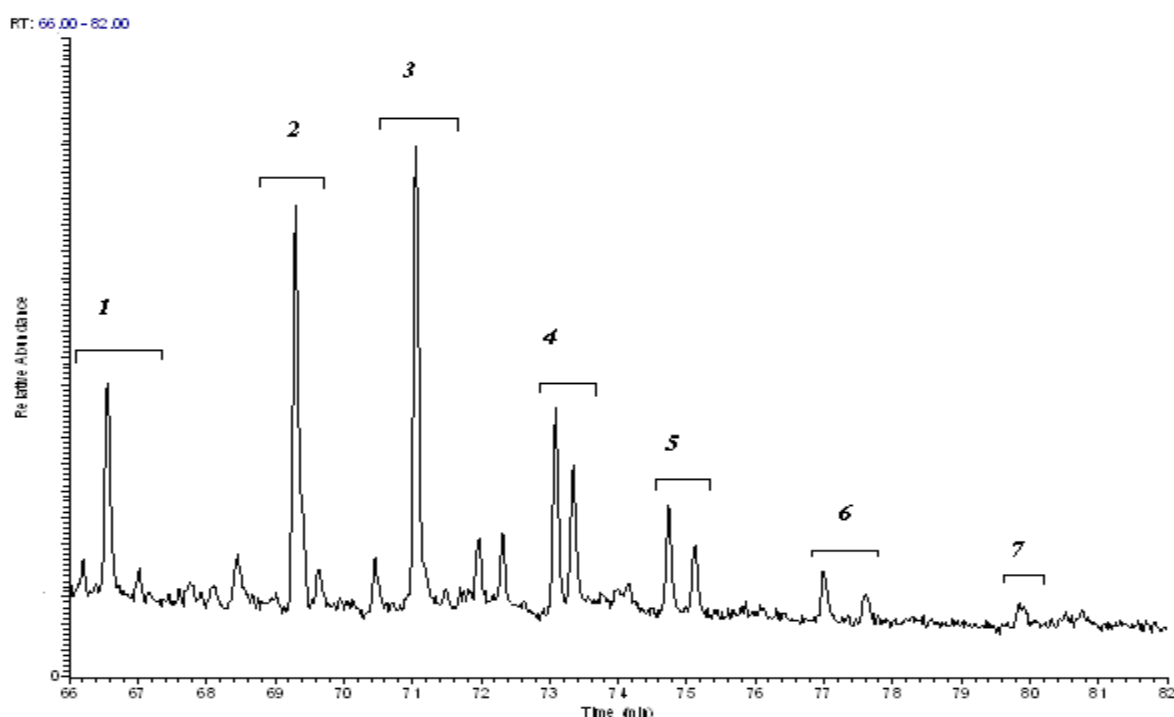


Рисунок 23 – Масс-фрагментограмма продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения по иону $m/z = 191$ (гопаны). Цифрами на масс-фрагментограмме обозначены гопаны состава:

1 – Γ_{27} ; 2 – Γ_{29} ; 3 – Γ_{30} ; 4 – Γ_{31} (S+R); 5 – Γ_{32} (S+R); 6 – Γ_{33} (S+R); 7 – Γ_{34} ;

Терпаны (рисунок 23) представлены пентациклическими структурами (гопанами) от C_{27} до C_{34} с максимумом на C_{29} и C_{30} . Идентификация наиболее представительных по содержанию из перечисленных соединений доказывается наличием в их масс-спектрах соответствующих молекулярных ионов, фрагментных ионов $(M-15)^+$, $(M-R)^+$, главного осколочного иона, соответствующего фрагменту А (m/z 19) и осколочного иона, соответствующего фрагменту Б ($m/z=177, 191, 205-261$ для $\Gamma_{29}-\Gamma_{35}$ соответственно трициклические терпаны (хейлантаны) в продуктах деструкции связи сера - углерод асфальтенов Усинского месторождения однозначно идентифицировать не удалось.

В составе фракций А установлено присутствие АУ. Ароматические УВ представлены би-, трициклическими структурами (рис. 24-25).

Среди нафталинов ($m/z = 142.156.170.$, рисунок 24.) присутствуют $C_1- C_3$ гомологи нафталина, голаядерный нафталин отсутствует. В алкильных заместителях (C_n) соединений нафталинового ряда содержатся от 2 до 4 атомов углерода. Преобладают триметилнафталины.

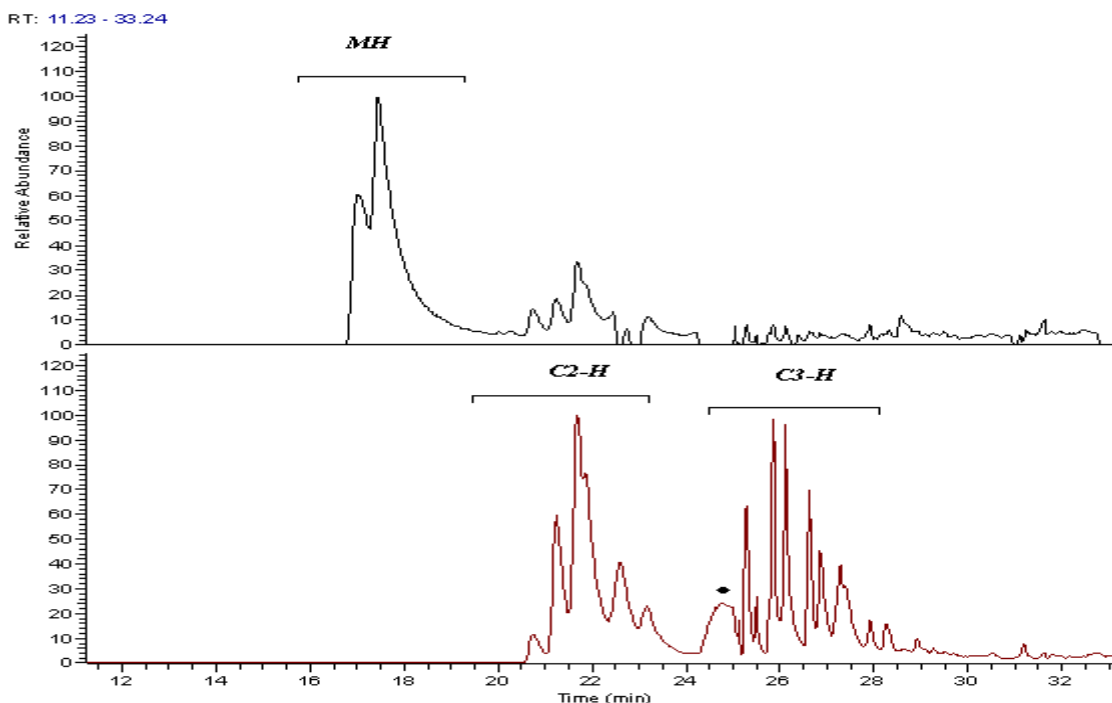


Рисунок – 24

В случае трициклических АУ идентифицированы только фенантрен а также его C_1 -гомологи

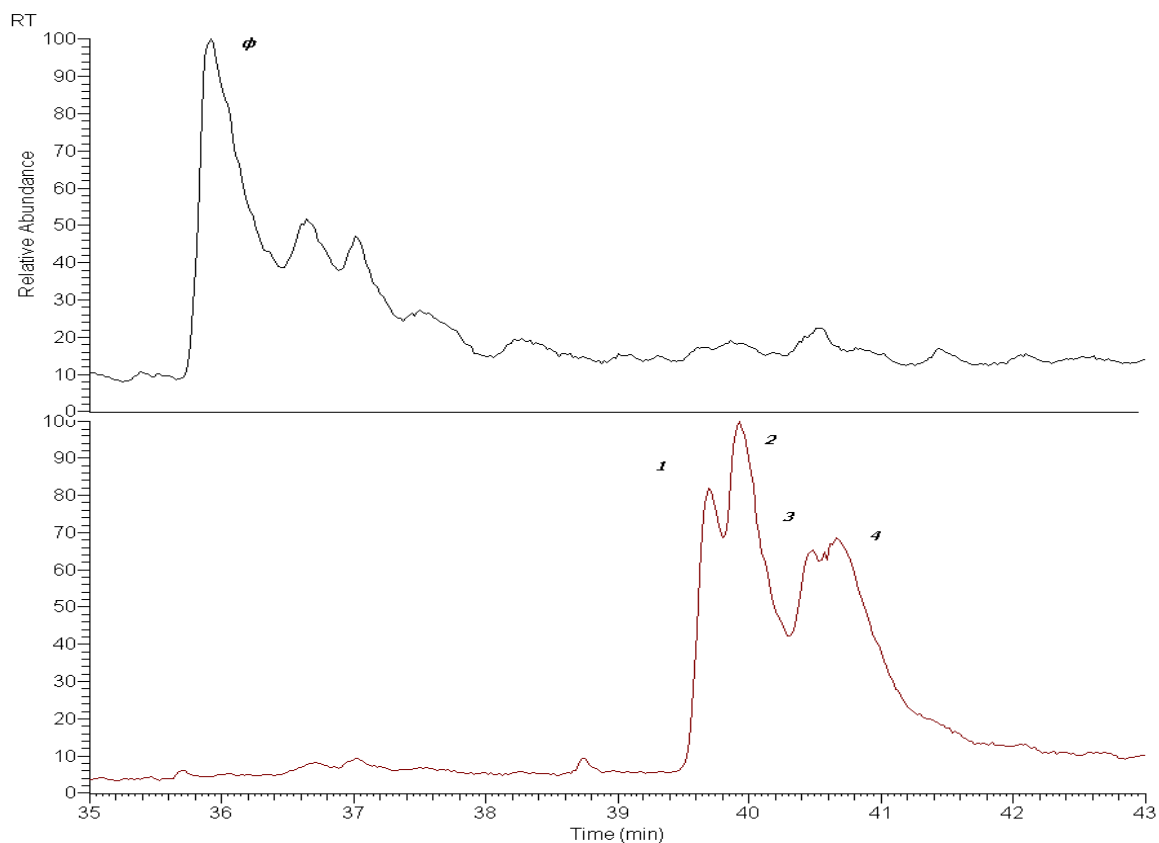


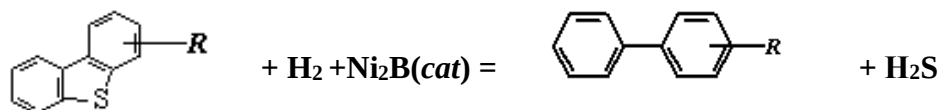
Рисунок 25 – Масс-хроматограмма алканов продуктов деструкции связи сера – углерод в макромолекулах высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения) по ионам m/z 178, 192, (фенантрены): 1 – 3-метил-; 2 - 2-метил-; 3 – 9-метил-; 4 – 1-метилфенантрен

Ароматические УВ содержащие более 3 ароматических циклов, практически отсутствуют.

Сернистые соединения представлены только дибензотиофенам (ДБТ). В составе ДБТ исследуемой фракции А присутствует начальный член ряда и его C_1 - C_3 алкилгомологи. Среди C_1 -ДБТ (m/z 198) идентифицированы 1-, 2-, 3- и 4-метилзамещенные структуры. Следует отметить явное преобладание содержания голаядерного ДБТ над его алкилгомологами.

В смеси ароматических УВ определены и фенилзамещенные структуры, представленные C_1 - C_2 гомологами дифенила, вероятно это продукты десульфуризации алкилгомологов дибензотиофена), образующиеся в результате разрыва связи сера-углерод в молекулах алкилгомологов дибензотиофена.





Стоит отметить наличие в продуктах деструкции насыщенных одноосновных кислот с содержанием атомов углерода от C₁₆.. до C₁₉.. Максимальным содержанием характеризуются кислоты состава C₁₇ и C₁₉.

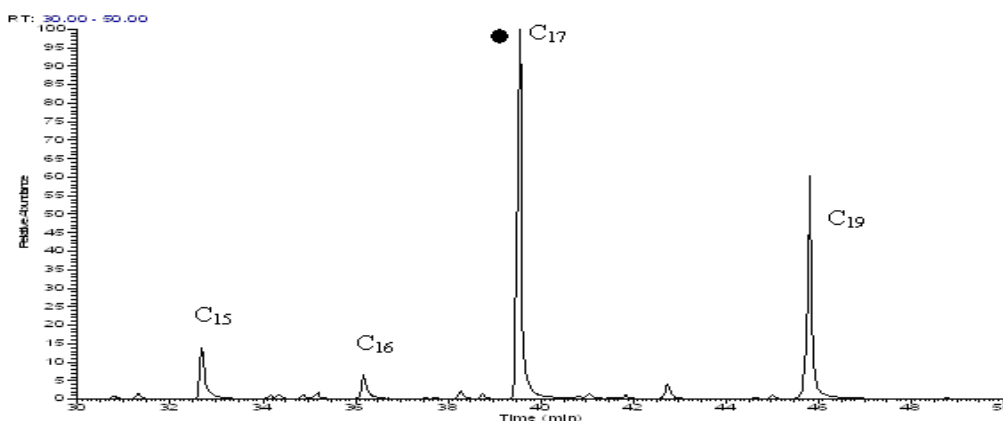


Рисунок 26 – Масс-фрагментограмма одноосновных алифатических кислот продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения по иону $m/z = 74$.

* - цифрами отмечено количество атомов углерода в молекуле.

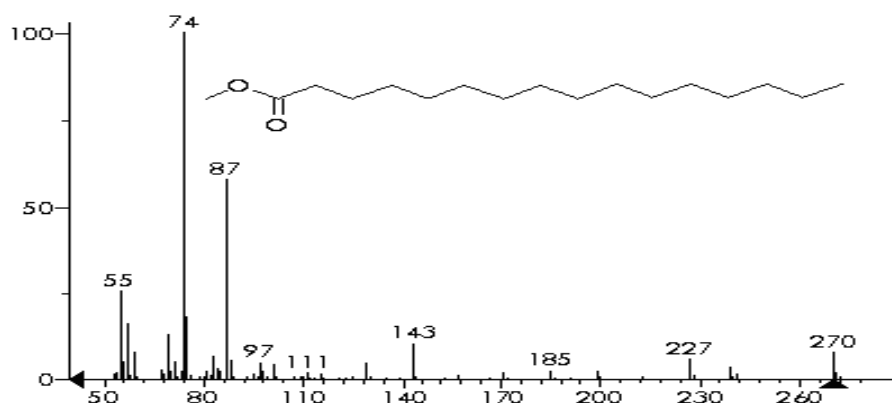
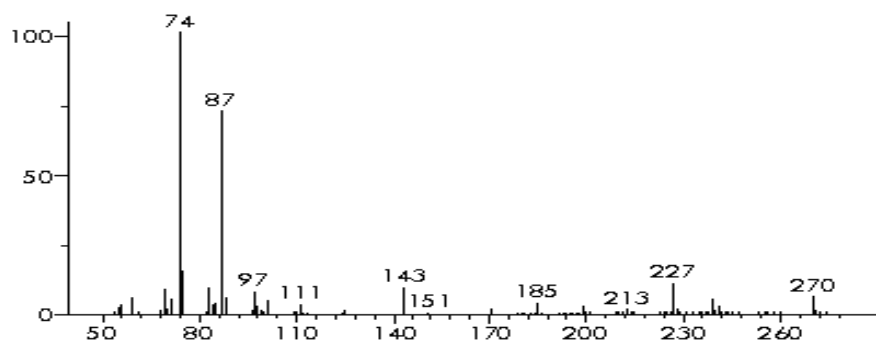


Рисунок 27 – Масс-спектр пика C₁₇ на рис.26 и его идентификация

В продуктах разрушения связей сера-углерод, также идентифицированы кислородсодержащие соединения, которые представлены дибензофураном и его (C_1 - C_2)-гомологами, чрезвычайно в низких концентрациях. Производных азотсодержащих соединений идентифицировать не удалось, но это не является фактом отсутствия таких структурных фрагментов в макромолекулах асфальтенов, вероятно данный тип соединений находится в структуре асфальтенов в более конденсированном состоянии.

Таким образом, можно сделать вывод, что основные структурные фрагменты связанные с макромолекулами асфальтенов Усинской нефти связями сера-углерод, являются н-алканы, циклоалканыби- и трициклические АУ. Остальные идентифицированные структурные фрагменты, связанные связями сера-углерод с макромолекулами асфальтенов, находятся явно в подчиненных концентрациях.

3.1 Результаты деструкция связи сера-углерод в в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов нефти Усинского месторождения

В связи с очень низким выходом продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения, их исследование проводились только методом хромато-массспектрометрии. Выход продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов асфальтенов составил 46,3 %.

На рисунке 28 представлена хроматограмма по полному ионному току фракции А продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения

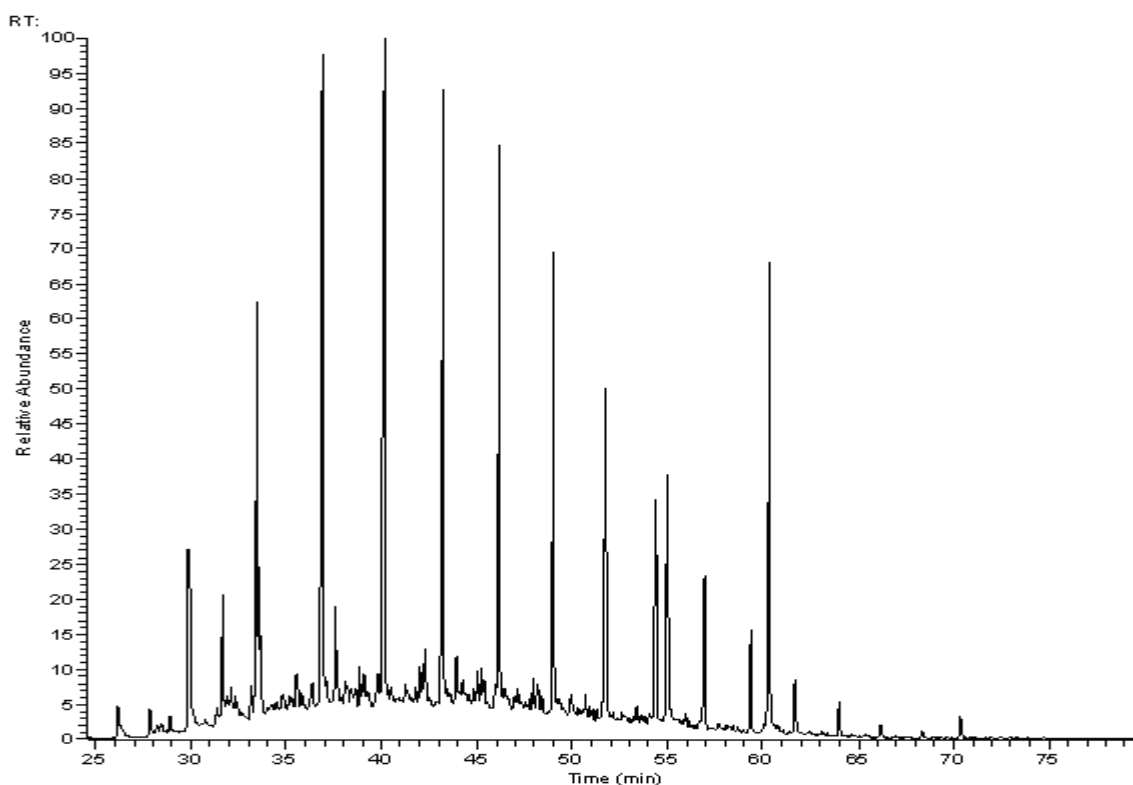


Рисунок 28. – Хроматограмма по полному ионному току фракции А продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения

В составе н-алканов фракции А продуктов деструкции низкомолекулярных компонентов присутствуют соединения с количеством атомов углерода от C_{17} до C_{32} . Максимум в их распределении приходится на углеводороды C_{20} до C_{21} ., изоалканы присутствуют в следовых количествах (рисунок 29.).

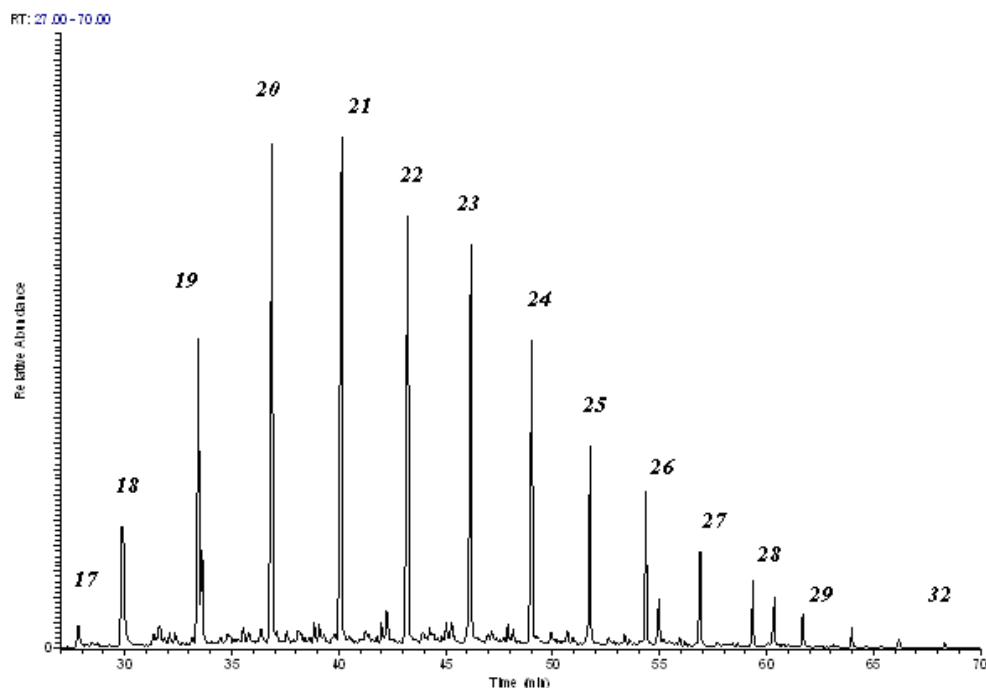


Рисунок 29. Масс-фрагментограмма алканов продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения $m/z = 57$

Циклоалканы представлены гомологическим рядом соединений от C_{16} до C_{26} . Максимум в их распределении приходится на углеводороды C_{20} до C_{21} . Явное преобладание в их масс-спектрах фрагментного иона с $m/z 83$ позволяет отнести перечисленные соединения к алкилциклогексанам (рисунок 30).

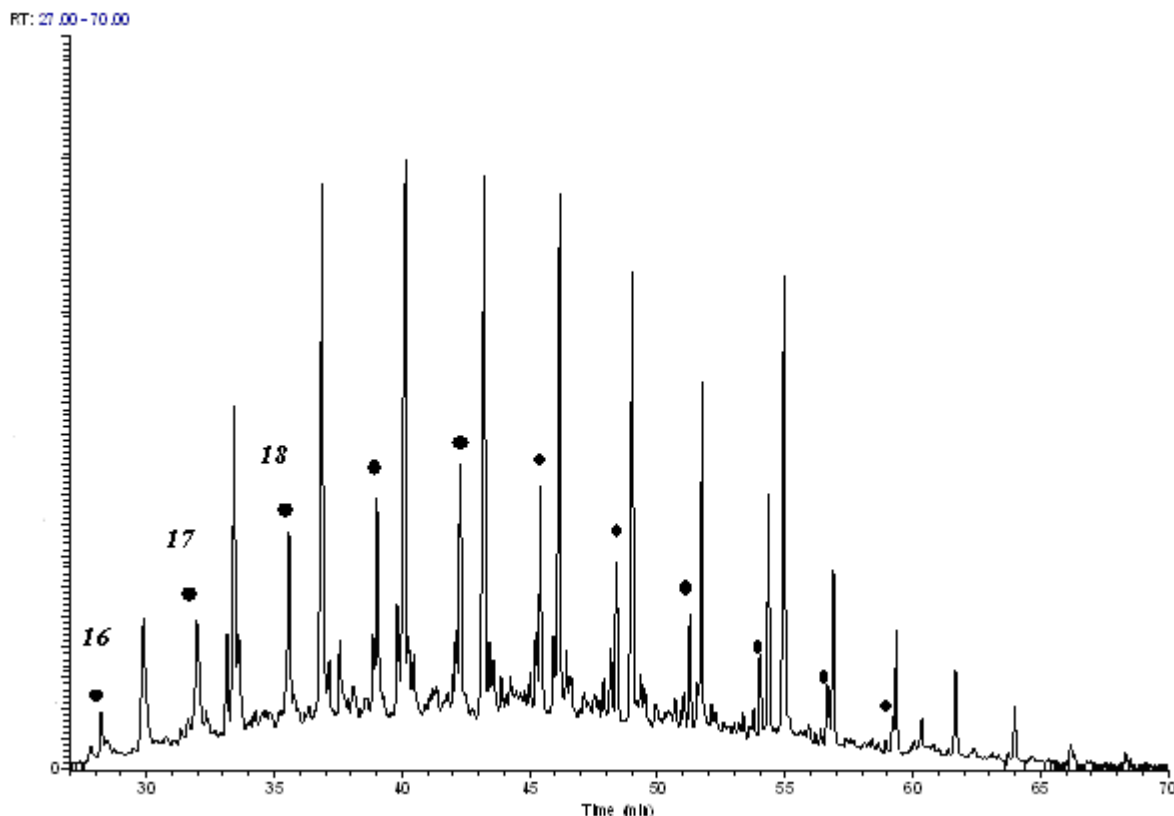


Рисунок 30. Масс-фрагментограмма циклогексанов продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения иону $m/z = 83$.

* - маркером отмечены алкилциклогексаны (цифрами количество атомов углерода в молекуле).

Полициклические насыщенные УВ (в частности на масс-фрагментограммах по иону $m/z = 191$, терпаны присутствуют явно в подчиненных концентрациях) однозначной идентификации их подвергнуть не удалось.

В составе фракций А продуктов деструкции связи сера-углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения установлено присутствие АУ. Ароматические УВ представлены только трициклическими структурами. Соединения нафталинового ряда, в отличие от высокомолекулярных компонентов асфальтенов практически отсутствуют. В случае трициклических АУ, также как и в случае высокомолекулярных компонентов асфальтенов

идентифицированы только фенантрен а также его C₁-гомологи(рисунок 32).

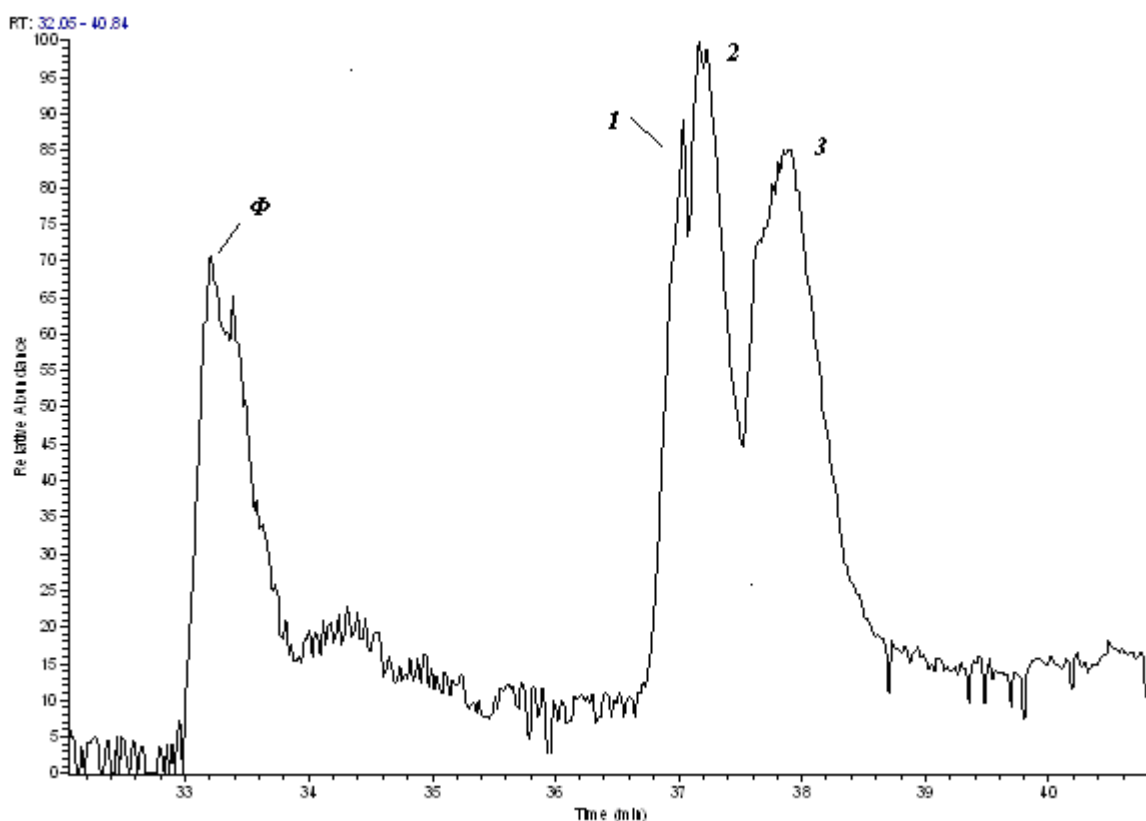


Рисунок 31. – Масс-хроматограмма алканов продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения) по ионам m/z 178, 192, (фенантрены): 1 – 3-метил-; 2 - 2-метил-; 3 – 9-метил- +1-метилфенантрен;

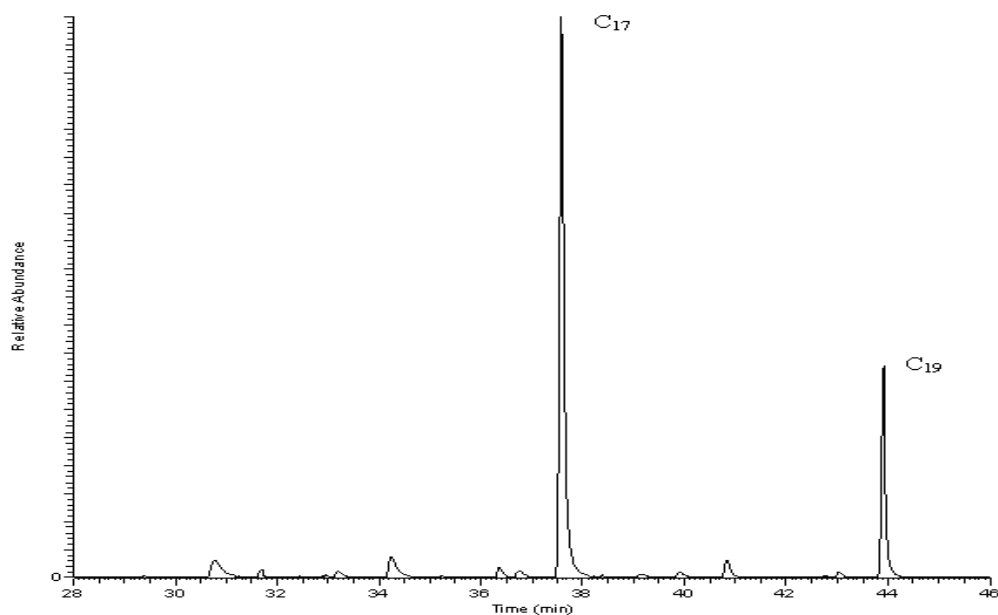


Рисунок 32. Масс-фрагментограмма кислот продуктов деструкции связи сера - углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения по иону $m/z = 74$.

* - цифрами отмечено количество атомов углерода в молекуле

Стоит также отметить наличие в продуктах деструкции насыщенных одноосновных кислот с содержанием атомов углерода от C_{17} .. и C_{19} как и в случае для высокомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения. Максимальным содержанием характеризуются также кислоты состава C_{17} .(рисунок 33.).

Производных серосодержащих, азотсодержащих, соединений идентифицировать в продуктах деструкции связи сера-углерод в макромолекулах низкомолекулярных компонентов асфальтенов Усинского месторождения не удалось. Вероятно, такие структурные фрагменты связаны с макромолекулой низкомолекулярных асфальтенов связями углерод-углерод, углерод-кислород или находятся в находится в структуре асфальтенов в более конденсированном состоянии.

В образовавшихся низкомолекулярных компонентах идентифицирован ряд соединений, которые связаны с макромолекулами асфальтенов нефти Усинского месторождения связями сера-углерод. Превалирующую роль среди этих соединений играют n -алканы, би- и трициклические АУ. Остальные идентифицированные структурные фрагменты (изоалканы, цикланы, одноосновные кислоты, дибензотиофены), связанные связями сера-углерод с макромолекулами асфальтенов, находятся явно в подчиненных концентрациях и вероятно не играют существенной роли в построении макроструктуры асфальтеновых компонентов. В тоже время, чтобы провести детальный и качественный анализ возможного присутствия еще каких-либо ГАС и УВ в продуктах деструкции асфальтенов, необходимо провести дополнительное хроматографическое разделение фракций А.

4 ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

4.1. Предпроектный анализ

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Научно – исследовательская работа – это совокупность трудовых процессов по решению технической задачи на основе технического предположения.

В зависимости от проблемы, глубины ее решения выделяют три этапа НИР:

1. Теоретические (фундаментальные);
2. Поисковые;
3. Прикладные;

Теоретические исследования – это работа по созданию новых теорий, открытие новых методов синтеза и анализов, получения новых представлений о структуре, свойствах веществ и т. д. Теоретические исследования приводят к более быстрому развитию науки и техники.

Поисковые НИР направлены на выявление технико-экономических возможностей и конкретных путей практического применения в соответствующих промышленных областях, принципиально новых для них способов и средств производства продукции.

Прикладные работы непосредственно направлены на создание новых или модернизацию имеющихся технологических процессов, продуктов, методов производства, средств автоматизации. Работы этой группы направлены, на достижение определенной практической цели, выполнение конкретной задачи.

Данная магистерская диссертация относится к группе прикладных исследований, целью которых является усовершенствование имеющихся технологических процессов.

Планирование научного – исследовательской работы (НИР) позволяет определить рациональное использование времени специалистов и значительно сократить срок выполнения работы.

Для того, чтобы работа была проведена в кратчайший срок и наиболее эффективно, необходимо заранее продумать такую систему мероприятий, которая позволяет организовать работу рациональным образом.

Таблица 10 – Сегментирование рынка

	Химия нефти	Переработка нефти	Высокомолекулярные соединения нефти
Исследовательские центры университетов			
Научные центры			
Нефтяные компании			

Были определены рынки сегментирования: наиболее интересным представляется исследование химии нефти, т.к уровень конкуренции на данном сегменте более н.

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Основными конкурентами в исследованиях высокомолекулярных соединений нефти являются научно исследовательские центры.

Таблица 11- Оценочная карта для сравнения конкурентных технических разработок

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
Скорость проведения	0,1	4	4	3	0,4	0,4	0,3

эксперимента							
Безопасность эксперимента	0,15	4	4	4	0,6	0,6	0,6
Техническая оснащенность проекта	0,18	5	5	5	0,9	0,9	0,9
Наличие реактивов	0,2	5	4	4	1	0,8	0,8
Экономические критерии оценки эффективности							
Конкурентоспособность	0,15	5	4	3	0,75	0,6	0,45
Финансирование научной разработки	0,11	5	3	5	0,55	0,33	0,55
Наличие сертификации разработки	0,11	5	4	5	0,55	0,44	0,55
Итого	1	33	28	29	4,75	4,07	4,15

4.1.3 FAST-анализ

В рамках магистерской диссертации в качестве объекта FAST-анализа выступает объект исследования – смолисто-асфальтеновые компоненты (САВ) нефтей.

Таблица 12- Классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование процесса	Выполняемая функция	Ранг функции		
		Главная	Основная	Вспомогательная
Химическая деструкция	Разрыв эфирных и сульфидных мостиков	X		
Жидкостно-адсорбционная хроматография	Разделение на полярную и неполярную фракции на силикагеле		X	
Сушка	Доведение до постоянной массы			X

Таблица 13-Матрица смежности

	Функция 1	Функция 2	Функция 3
Функция 1	=	<	<
Функция 2	>	=	>
Функция 3	>	<	=

Таблица 14 - Матрица количественных соотношений функций

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Итого	Значимость функции
Функция 1	1	0,5	0,5	2	0,23
Функция 2	1,5	1	1,5	4	0,44
Функция 3	1,5	0,5	1	3	0,33
0,5 при «<»; 1,5 при «>»; 1 при «=»				$\Sigma=9$	1

Таблица 15 - Определение стоимости функций, выполняемых объектом исследования

Процесс	Выполняемая функция	Трудоемкость, нормо-ч	Стоимость материала, р	Заработная плата, р	Себестоимость, р
Химическая деструкция	Разрыв эфирных и сульфидных мостиков	8,2	1128,09	1260,84	2388,93
ЖАХ	Разделение на полярную и неполярную фракции на силикагеле	6,8	192,2	1045,55	1237,75
Сушка	Доведение до постоянной массы	3,4	-	522,77	522,77

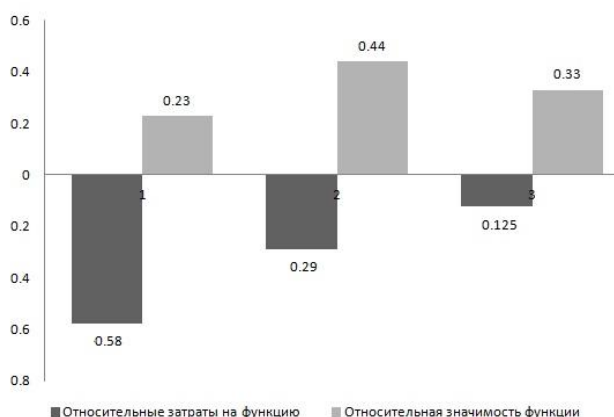


Рисунок 33. Функционально-стоимостная диаграмма

Построенная функционально-стоимостная диаграмма позволяет выявить диспропорции между полезностью функций и затратами на них. Анализ приведенной выше ФСД показывает явное наличие рассогласования по функциям 1 и 3. Необходимо провести работы по ликвидации данных диспропорций.

В качестве конкретных шагов, которые необходимо предложить на данном этапе, должны выступать предложения связанные с экономией за счет:

- применения принципиально новых конструкторских решений;
- совмещения функций в сборочных единицах и деталях;
- оптимизации протекаемых процессов;
- применения новых материалов

Результатом проведения FAST-анализа высокотехнологической и ресурсоэффективной разработки должно быть снижение затрат на единицу полезного эффекта, достигаемое путем:

- сокращения затрат при одновременном повышении потребительских свойств объекта;
- повышения качества при сохранении уровня затрат;
- уменьшения затрат при сохранении уровня качества;
- сокращения затрат при обоснованном снижении технических параметров до их функционально необходимого уровня;
- повышения качества при некотором, экономически оправданном увеличении затрат.

4.1.4. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 16 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

Наименование	Степень проработанности и научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
Определен имеющийся научно-технический задел	5	4
Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического Задела	4	4
Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	5
Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	5	5
Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	4
Проведена оценка стоимости интеллектуальной	5	5

собственности		
Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	4
Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	3	4
Определены пути продвижения научной разработки на рынок	4	3
Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	3	3
Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	4	3
Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	4	3
Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	5
Проработан механизм реализации научного проекта	5	5
ИТОГО БАЛЛОВ	64	62

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

$B_{\text{сум}}=62$, разработка считается перспективной, а знания разработчика достаточными для успешной ее коммерциализации.

4.1.5. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Исходя из специфики исследования следует, что для коммерциализации подходит метод *Передача интеллектуальной собственности* в уставной капитал предприятия. Поскольку полученная в ходе исследования информации о составе и строении смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) необходима для решения проблем, связанных с формированием состава нефтей, разработкой и совершенствованием технологий их добычи и переработки. Данная информация будет полезна для нефтеперерабатывающих предприятий.

4.2 Инициация проекта

Цели и результаты проекта приведены в Приложении Б

4.3 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

4.3.1 Расчет материальных затрат НТИ

Таблица 22 - Материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, (З _м), руб.
Бензол	Л	0,8	350	280
Гексан	Л	0,52	705	366,6
Диэтиловый эфир	Л	0,06	935	56,1
Литийалюминия гидрид	Кг	0,0003866	108 554	41,96
Петролейный эфир	Л	0,52	235	122,2
ТГФ	Л	0,1	716	71,6
Хлороформ	Л	0,0158	296	4,67
BBr ₃	Л	0,0024	54 700	131,28
NaOH	Г	0,12	88,5	10,62
Na ₂ SO ₄	Г	0,1	58	5,8
SiO ₂ (АСК)	Г	0,182	1060	192,92
HCl	Л	0,008	67	0,54
Этанол	Л	0,2	180	36
Итого: 1320,29				

4.3.2 Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ

Таблица 23 - Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Колба круглодонная со шлифом,	4	139	556

	250 мл			
2	Колба плоскодонная, 250 мл	4	60	240
3	Колба трехгорлая	1	98	98
4	Стакан мерный	6	107	642
5	Цилиндр мерный	2	581	116
6	Колонка хроматографическая	2	472	944
7	Пипетка	2	5	10
8	Холодильник обратный	1	430	430
9	Хлоркальцевая трубка	1	96	96
10	Капельная воронка с противодавлением	1	1699	1699
11	Мешалка механическая	1	57 120	5712
12	Мешалка магнитная	2	4 968	310
13	Стеклянная палочка	1	11	11
14	Индикаторная бумага	1	157	157
15	Плитка электрическая	2	399	798
16	Муфельная печь	1	23 550	817
17	Аппарат Сокслета	1	418	418
18	Делительная воронка	1	472	472
19	FTIR-спектрометр NICOLET 5700	1	156 250	13020
20	DFS прибор«Thermo Scientific»	1	186 956	15579
				Итого 42125

Принятые данные:

- Срок эксплуатационной годности :
- Мешалка механическая – 10 лет
- Мешалка магнитная – 8 лет
- Муфельная печь – 12 лет
- FTIR-спектрометр NICOLET 5700 – 12 лет
- DFS прибор«Thermo Scientific» - 12 лет

4.3.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Таблица 24 - Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс. руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб.
1	Разработка технического задания	Руководитель практики	1	1383,85	17 000
2	Выбор направления Исследований	Руководитель практики	14,8	1383,85	17 000
		Студент-дипломник		0	
3	Теоретические и экспериментальные исследования	Руководитель практики	18,4	1383,85	17 000
		Инженер		1388,53	
		Студент-дипломник		0	
4	Обобщение и оценка результатов	Руководитель практики	10,6	1383,85	17 000
		Студент		0	

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}$$

$Z_{\text{дн}}=1383,85$ для руководителя практики

$Z_{\text{дн}}=1388,53$, для инженеров

Таблица 25 - Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней:		
- выходные дни	118	118
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени:		
- отпуск	42	28
- невыходы по болезни	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	191	205

Таблица 26- Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_{\text{тс}}$, руб.	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$Z_{\text{м}}$, руб	$Z_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$Z_{\text{осн}}$, руб.
Руководитель	17 000	0,15	1,3	25 415	1383,85	11,3	15 637,5

Инженера	17 000		1,3		1388,53	1	1388,53
----------	--------	--	-----	--	---------	---	---------

4.3.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

$$Z_{\text{доп}} = 15637,5 \times 0,15 = 2345,63$$

4.3.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot Z_{\text{осн}}$$

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	15 637,5	2345,63
Инженер	1388,53	208,28
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271%	
Итого: 5306,17		

4.3.6 Накладные расходы

В эту статью включаются затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Кроме того, сюда относятся расходы по содержанию, эксплуатации и ремонту оборудования, производственного инструмента и инвентаря, зданий, сооружений

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot (15\,637,5 + 2345,63 + 1388,53 + 208,28) = 15\,664$$

Расчет плановой себестоимости

Таблица 27 - Группировка затрат по статьям

Вид работ	Статьи						
	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов),	Специальное оборудование для экспериментальных работ	Основная заработная плата тыс.руб.	Дополнительная заработная плата тыс.руб.	Отчисления на социальные нужды тыс.руб.	Накладные расходы тыс.руб.	Итого плановая себестоимость тыс.руб.
Составление и утверждение технического задания	0	0	2767,7	234,56	530,6	1566,4	5099,26
Подбор и изучение материалов по теме	0	0	0	0	0	0	0
Проведение патентных исследований	0	0	0	0	0	0	0
Выбор направления исследований	0	0	1383,85	117,28	265,3	783,2	2549,63
Календарное планирование работ по теме	0	0	2767,7	234,56	530,6	1566,4	5099,26
Проведение теоретических расчетов и обоснований	0	0	2767,7	234,56	530,6	1566,4	5099,26
Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	1320,29	97 293	0	0	0		98613,29
Обсуждение результатов экспериментов	0	0	0	0	0	0	0
Проведение анализов	0	1674,18	1388,53	208,43	265,3	783,2	4319,64
Оценка эффективности полученных результатов	0	0	0	0	0	10181,6	10181,6
Определение целесообразности проведения ОКР	0	0	2767,7	234,56	530,6	1566,4	5099,26

4.3.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы «Применение методов химической деструкции для исследования состава и структурных особенностей фрагментов макромолекул смолисто-асфальтеновых веществ нефти Усинского месторождения» является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в табл. 16.

Таблица 28 - Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Материальные затраты НТИ	1320,29		
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	440 499	440 027	441 395
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	17 026,03	17 026,03	17 026,03
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	2 553,91	2 553,91	2 553,91
5. Отчисления во внебюджетные фонды	5 306,17	5 306,17	5 306,17
6. Затраты на научные и производственные командировки	-	-	-
7. Контрагентские расходы	-	-	-
8. Накладные расходы	15 664	15 664	15 664
9. Бюджет затрат НТИ	457 483,3	457 011,3	458 379,3

Таблица 29 - Реестр рисков

Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска*	Способы смягчения риска	Условия наступления
Протекание колонки	негативное	4	5	высокий	Постоянно следить за установкой	Скорость элюирования высока
Попадание инородных объектов в образец в процессе сушки	негативное	1	2	низкий	Помещать в сушильный шкаф; Держать рабочее место в порядке	Загрязненное рабочее пространство

4.3.8 Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования (см. табл. 16). Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{\text{Р}}}{\Phi_{\text{маз}}},$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{\text{Р}i}$ – стоимость i -го варианта исполнения;

$\Phi_{\text{мах}}$ – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a \cdot b,$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a , b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 30 - Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	4	5	4
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	5	5	4
3. Помехоустойчивость	0,15	3	4	3
4. Энергосбережение	0,20	4	5	3
5. Надежность	0,25	4	5	3
6. Материалоемкость	0,15	4	5	4
ИТОГО	1			

$$I_{p-исп1} = 4 \times 0,1 + 5 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,2 + 4 \times 0,25 + 4 \times 0,15 = 4;$$

$$I_{p-исп2} = 5 \times 0,1 + 5 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,2 + 5 \times 0,25 + 5 \times 0,15 = 4,85;$$

$$I_{p-исп3} = 4 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 3 \times 0,2 + 3 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,25$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки ($I_{исп.i}$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{фин1}}, I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{фин2}} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения

разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{cp}$):

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{исл1}}{I_{исл2}}$$

Таблица 31 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,99	1	0,98
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4	4,85	3,25
3	Интегральный показатель эффективности	4,04	4,85	3,42
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	0,83	1,42	0,84

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило выбрать эффективный вариант (Исполнение 2) решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности.

5 Описание рабочего места

Лаборатория гетероорганических соединений нефти (ЛГОСН) занимается изучением состава, строения, свойств гетероорганических соединений и их практическим применением.

Каждое помещение лаборатории обслуживает отдельная местная вытяжная система. Все технологические работы, связанные с выделением вредных химических веществ, проводятся в вытяжных шкафах.

Время работы лабораторного оборудования (вытяжных шкафов) в сутки 4 часа, в год 800 часов.

5.1 Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды

При проведении работы в химической лаборатории на человека воздействует ряд опасных и вредных факторов. Поэтому для обеспечения безопасности необходим анализ этих опасностей. На основе анализа необходимо разработать систему мероприятий, позволяющих максимально снизить или полностью исключить возможность угрозы жизни и здоровью человека. Идентификация потенциальных опасных и вредных производственных факторов проводится по ГОСТу [1].

В химической лаборатории могут быть следующие вредные факторы:

- вредные вещества;
- не комфортные метеоусловия
- производственный шум
- недостаточная освещенность.

5.1.1 Метеоусловия

На восприимчивость организма к вредным веществам оказывают

влияние метеорологические условия. Микроклимат в лаборатории характеризуется совокупностью метеорологических элементов:

температурой;

влажностью;

скоростью движения воздуха;

тепловым излучением от нагретых поверхностей оборудования и обрабатываемых материалов.

Увеличение температуры воздуха выше нормы ведет к усиленному потоотделению, ускорению многих биохимических процессов. Учащенное дыхание и усиление кровообращения ведут к увеличению поступления вредных веществ через органы дыхания. Расширение сосудов кожи и слизистых оболочек повышает скорость всасывания токсичных веществ через кожу и дыхательные пути. Повышенная температура воздуха увеличивает летучесть многих веществ и повышает их концентрацию в воздухе рабочей зоны. Влажность воздуха повышает опасность отравления раздражающими газами. Растворение газов и образование тумана кислот и щелочей ведет к усилению раздражающего действия на слизистую оболочку.

Нормирование метеорологических условий рабочей зоны производственных помещений приводят согласно ГОСТу [2].

Допускаемое состояние микроклиматических условий - это взаимосвязь параметров микроклимата, которые при длительности и систематическом воздействии на человека могут вызывать изменения

(проходящие и быстро нормализующиеся), функционального и теплового соотношения организма и напряжение реакций терморегуляции, не выходящие за пределы физиологических приспособительных возможностей. При этом не возникает повреждений или нарушении состояния здоровья, но могут наблюдаться состояния теплового дискомфорта, ухудшения самочувствия и понижение работоспособности.

Согласно [2], производственные помещения по избыткам тепла, воздействующего на изменение температуры воздуха в помещениях, условно

делятся на:

помещения с незначительным избытком явного тепла (до 23 Дж/м с или 20 ккал/м с);

помещения со значительным избытком явного тепла (более 25 кДж/м с), относящиеся к категории “горячие цеха”.

Определим микроклимат в лаборатории согласно [2] (Приложение Б. Табл. 1, 2):

В лаборатории температура воздуха в зимнее время года равна 20 °С, а в летнее до 22 °С, что соответствует санитарным нормам [3]. Зимой температура поддерживается за счёт батарей центрального отопления. Относительная влажность воздуха составляет 30-40%, скорость движения воздуха не превышает 0,2 м/с, что также соответствует санитарным нормам.

Обеспечение нормативных метеорологических условий и чистоты воздуха на рабочих местах в значительной степени зависит от правильно организованной системы вентиляции. Общие требования к системам вентиляции, кондиционированию воздуха, и воздушного отопления производственных, складских, вспомогательных и общественных зданий и сооружений определены по [4].

Главная часть исследований проводилась в 024 кабинете 2-го корпуса. Это полуподвальное помещение, где возможны два вида вентиляции:

- Естественная – через два окна размерами 170×80 см, расположенных под потолком помещения;
- Искусственная – через вентиляционные трубы.

5.1.2 Вредные вещества

При работе с химическими веществами возможно действие следующих опасных и вредных производственных факторов:

- повышенная загазованность или превышение предельно-допустимой концентрации химических веществ в воздухе рабочей зоны;

- токсичность химических веществ, действующих на дыхательные пути, пищеварительную систему, слизистые оболочки органов зрения и обоняния, кожный покров;

Таблица 34 - Физико-химические свойства реактивов

Название	T _{пл} , °C	T _{кип} , °C	Плотность ρ, г/см ³	Класс опасности, Группа	ПДК, мг/м ³ [5]
Алюмогидрид лития	-125	-	0,917	Ie	-
Ацетон	-95	56,1	0,7899	4, IIIa	800/200
Бензол	5,5	80,1	0,8786	2, IIIa	15/5
Боргидрид натрия	505	-	1,07	1,	1,5/0,05
Гексан	-95,3	68,7	0,6548	4, IIIa	900/300
Диэтиловый эфир	-116,3	34,6	0,714	4, IIIa	900/300
Метанол	-97	64,7	0,7918	3, IIIa	15/5
Петролейный эфир	-	40-100	0,650	4, IIIa	900/300
Соляная кислота	-114,2	-85,1	1,639	2, V	5
Сульфат натрия	883	1429	2,68	-	-
Тетрагидрофуран	-65	64-66	1,1102	4	100
Трибромид бора	-46	90,9	2,650	3, V	2
Хлороформ	-63,5	58-61,5	1,4984	2, IVa	10/5
Хлорид натрия	800,8	1413	2,165	3	5
Этанол	-117,3	78,37	0,7893	4, IIIa	2000/100

Рекомендуемые средства индивидуальной защиты от химических факторов:

- Костюмы, изолирующие от химических факторов
- Средства индивидуальной защиты органов дыхания изолирующего типа
- Средства индивидуальной защиты органов дыхания фильтрующего типа
- Одежда специальная защитная, в том числе одежда, фильтрующая

защитная от химических факторов

- Средства индивидуальной защиты глаз от химических факторов
- Средства индивидуальной защиты рук от химических факторов
- Средства индивидуальной защиты ног от химических факторов.

Таблица 36 - Обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами [6]

Сотрудники химических лабораторий, занятые на работах с применением: - органических растворителей, технических масел, сажи, смол, нефтепродуктов;	Мыло туалетное	300 мл
	Жидкие моющие средства в дозирующих устройствах	500 мл
	Защитный крем для рук гидрофильного действия	100 мл
	Регенерирующие, восстанавливающие кремы, эмульсии	100 мл
- разбавленных водных растворов кислот, щелочей, солей, щелочемасляных эмульсий;	Мыло туалетное	300 мл
	Жидкие моющие средства в дозирующих устройствах	500 мл
	Защитный крем для рук гидрофобного действия	100 мл
	Регенерирующие, восстанавливающие кремы, эмульсии	100 мл

5.1.3. Производственный шум

Шум оказывает вредное влияние на организм человека, вызывая

функциональные расстройства нервной и сердечно-сосудистой систем, быструю утомляемость, снижение внимания и работоспособности, поражение слуха. Допустимые шумовые характеристики регламентируются по ГОСТу [7].

В лабораторном помещении повышенный уровень шума возникает при работе системы вентиляции, вакуумного насоса фильтрации, насоса вакуумного испарителя, компрессора, сушильного шкафа. Существуют нормы для допустимого уровня звукового давления, уровня звука, эквивалентных и максимальных уровней звука проникающего шума, которые приводятся в нормативных документах [8].

Шум представляет собой беспорядочно смешанные звуки различных частот. Человеческим слухом ощущаются звуковые колебания с частотой от 16 до 20 000 Гц. Нормальный уровень громкости, не оказывающий вредного воздействия на органы слуха, для звуков с частотой 1000 Гц соответствует звуковому давлению 60-75 дБ и ниже. Допустимые уровни звукового давления согласно [7] соответствуют значениям, приведенным в таблице 6.

Таблица 37 Допустимые уровни звукового давления.

Вид трудовой деятельности	Уровни звукового давления (дБ) в октавных полосах со среднегеометрическими частотами, Гц									Уровни звука, ДБА
	31,5	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
Научная работа	86	71	61	54	49	45	42	40	38	50

При значениях выше допустимого уровня необходимо предусмотреть СКЗ и СИЗ.

СКЗ:

- устранение причин шума или существенное его ослабление в источнике образования;

- изоляция источников шума от окружающей среды средствами звуко- и виброизоляции, звуко- и вибропоглощения;

- применение средств, снижающих шум и вибрацию на пути их распространения;

СИЗ:

- применение спецодежды, спецобуви и защитных средств органов слуха: наушники, беруши, антифоны.

5.1.4 Освещенность

Вредным фактором в лаборатории является недостаточность естественного освещения в некоторых местах. Освещение, не соответствующее установленным нормами плохо влияет на работоспособность, так как повышается уровень утомляемости, снижаются зрительные функции. В лаборатории ЛГОСН имеются два окна размерами 170×80 см, расположенных под потолком помещения, но этого недостаточно для полноценного освещения, поэтому в помещении предусмотрено искусственное освещение, создаваемое электрическими источниками – светильниками с люминесцентными лампами. Освещение нормируется по [9], по которому лаборатория по освещенности относится к IV разряду (работа со средней точностью), наименьший размер объекта различения свыше 0,5-1,0 мм, величина нормируемой освещенности равна 200 лк общего освещения.

Расчёт искусственного освещения.

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен. Длина помещения $A = 9$ м, ширина $B = 5,75$ м, высота $= 3,75$ м. Высота рабочей поверхности над полом $h_p = 0,75$ м. Согласно СНиП 23-05-95 [10] необходимо создать освещенность не ниже 150 лк, в соответствии с разрядом зрительной работы.

Площадь помещения:

$$S = A \times B,$$

где A – длина, м;

B – ширина, м.

$$S = 9 \times 5,75 = 51,75 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения свежепобеленных стен с окнами, без штор $\rho_c = 50\%$,

свежепобеленного потолка потолка $\rho_{\text{п}}=70\%$. Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен $K_3=1,5$. Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп $Z=1,1$.

Выбираем лампу дневного света ЛД-40, световой поток которой равен $\Phi_{\text{ЛД}} = 2600$ Лм.

Таблица 38 – Характеристики лампы ЛД-40

Мощность, Вт	Напряжение сети, В	Напряжение на лампе, В	Ток лампы, А	Световой поток, лм
40	220	109	0,43	2600

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника равна 1531 мм, ширина – 266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина λ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем $\lambda=1,1$, расстояние светильников от перекрытия (свес) $h_c = 0,3$ м.

Высота расположения светильника над рабочей поверхностью:

$$H_c = H - h_c - h_p$$

где H – общая высота помещения, м;

h_c – высота подвеса светильника, м;

h_p – высота от пола до освещаемой поверхности, м.

$$H_c = 3,75 - 0,3 - 0,75 = 2,7 \text{ м}$$

Находим расстояние между рядами светильников:

$$L = 1,1 \times H_c$$

$$L = 1,1 \times 2,7 = 2,97 \text{ м.}$$

Число рядов светильников в помещении:

$$Nb = \frac{B}{L} = \frac{5,75}{2,97} = 1,93 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$Na = \frac{A}{L} = \frac{9}{2,97} = 3,03 \approx 3$$

Общее число светильников:

$$N = Na \cdot Nb = 2 \cdot 3 = 6$$

Размещаем светильники в два ряда. На рисунке 4 изображен план помещения и размещения светильников с люминесцентными лампами.

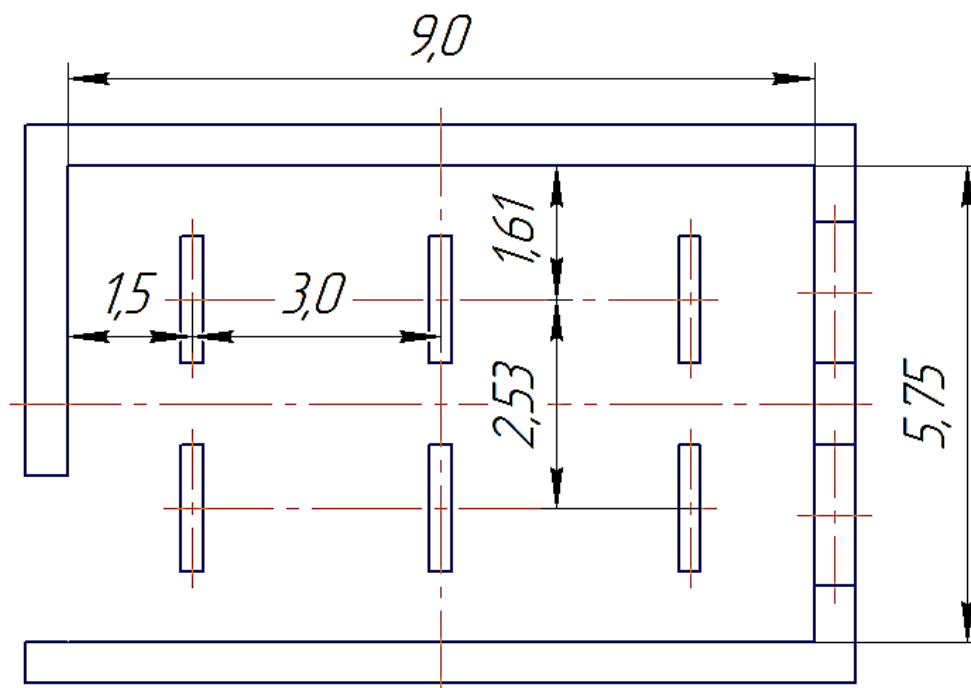


Рисунок 34 схема расположения светильников в лаборатории ЛГОСН.

Индекс помещения определяется по формуле:

$$i = \frac{S}{H_c \times (A + B)}$$

где S – площадь помещения, m^2 ;

H_c – высота подвеса светильников, м;

A, B – стороны помещения, м;

$$i = 51,75 / (2,7 \times (9 + 5,75)) = 1,3$$

Коэффициент использования светового потока, показывающий какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность, для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при $\rho_{\Pi} = 70 \%$, $\rho_c = 50\%$ и индексе помещения $i = 1,3$ равен $\eta = 0,53$.

Потребный световой поток люминесцентных ламп светильника определяется по формуле:

$$\Phi_{\Pi} = \frac{E \cdot A \cdot B \cdot K_3 \cdot Z}{N \cdot \eta} = \frac{200 \cdot 9 \cdot 5,75 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{12 \cdot 0,53} = 2685,14 \text{ лм}$$

где N – количество ламп.

Делаем проверку выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% \leq 20\%;$$
$$\frac{\Phi_{\text{ЛД}} - \Phi_{\text{П}}}{\Phi_{\text{ЛД}}} \cdot 100\% = \frac{2600 - 2685,14}{2600} \cdot 100\% = -3,27\%.$$

Таким образом: $-10\% \leq -3,27\% \leq 20\%$, необходимый световой поток лампы не выходит за пределы требуемого диапазона.

5.2 Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды

Электробезопасность

Электробезопасность представляет собой систему организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статистического электричества.

В настоящее время оснащение химической лаборатории электрооборудованием высоко. Обеспечение электробезопасности в лаборатории следуют в соответствии с ГОСТ 12.1.013-98 [11]. Источниками электроопасности могут быть: сушильный шкаф, электрические плитки, магнитные мешалки. Используемое электрооборудование должно отвечать технике безопасности и условиям его эксплуатации.

Электроустановки классифицируют по напряжению: с номинальным напряжением до 1000 В (помещения без повышенной опасности), до 1000 В с присутствием агрессивной среды (помещения с повышенной опасностью) и свыше 1000 В (помещения особо опасные).

Лаборатория относится к помещению с особой опасностью поражения электрическим током. В помещении применяются следующие меры защиты от поражения электрическим током: недоступность токоведущих частей для случайного прикосновения, все токоведущие части изолированы и ограждены. Недоступность токоведущих частей достигается путем их надежной изоляции, применения защитных ограждений (кожухов, крышек, сеток и т.д.), расположения

токоведущих частей на недоступной высоте.

Освобождение пострадавшего от действия тока напряжением свыше 1000 В может быть произведено только одним способом. Это отключение соответствующей части электрической установки специально обученными людьми. Пострадавшему следует оказать посильную доврачебную помощь.

В качестве дополнительным изолирующих электрозащитных средств используют диэлектрические перчатки, боты, резиновые коврики и дорожки, изолирующие подставки на фарфоровых изоляторах и переносные заземления.

5.2.1 Факторы пожарной и взрывной природы

По взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В1 - В4, Г и Д, а здания - на категории А, Б, В, Г и Д. Лаборатория гетероорганических соединений нефти относится к классу Б. Пожар неэлектрического характера может возникнуть при очистке, перегонке легковоспламеняющихся растворителей.

Причины возникновения пожара электрического характера: короткое замыкание, перегрузки по току, искрение и электрические дуги, статическое электричество и т. п.

По степени огнестойкости данное помещение относится к 1-й степени огнестойкости по СНИП 2.01.02-85 (выполнено из кирпича, которое относится к трудно сгораемым материалам). Возникновение пожара при работе с электронной аппаратурой может быть по причинам как электрического, так и неэлектрического характера.

Для устранения причин возникновения и локализации пожаров в помещении лаборатории должны проводиться следующие мероприятия:

- а) использование только исправного оборудования;
- б) проведение периодических инструктажей по пожарной безопасности;
- д) отключение электрооборудования, освещения и электропитания при предполагаемом отсутствии обслуживающего персонала или по окончании работ;

е) курение в строго отведенном месте;

ж) содержание путей и проходов для эвакуации людей в свободном состоянии.

Для локализации или ликвидации загорания на начальной стадии используются первичные средства пожаротушения. Первичные средства пожаротушения обычно применяют до прибытия пожарной команды. Все помещения химической лаборатории имеют средства пожаротушения соответственно с [12] и соответствует требованиям пожарной безопасности по [13]. Надо помнить, горящие нерастворимые в воде вещества нельзя тушить водой (битум, масло, бензин, бензол), а также загоревшуюся электропроводку тушить водой нельзя. В этих случаях нужно применять углекислотный огнетушитель, сухой песок, или покрывать очаг пожара асбестом.

Огнетушители водо-пенные (ОХВП-10) используют для тушения очагов пожара без наличия электроэнергии. Углекислотные (ОУ-2) и порошковые огнетушители предназначены для тушения электроустановок, находящихся под напряжением до 1000 В. Кроме того, порошковые применяют для тушения документов.

Для тушения токоведущих частей и электроустановок применяется переносной порошковый огнетушитель, например ОП-5.

В общественных зданиях и сооружениях на каждом этаже должно размещаться не менее двух переносных огнетушителей. Огнетушители следует располагать на видных местах вблизи от выходов из помещений на высоте не более 1,35 м. Размещение первичных средств пожаротушения в коридорах, переходах не должно препятствовать безопасной эвакуации людей.

В случае возникновения пожара эвакуация людей проводится согласно плану эвакуации (рисунок 35)

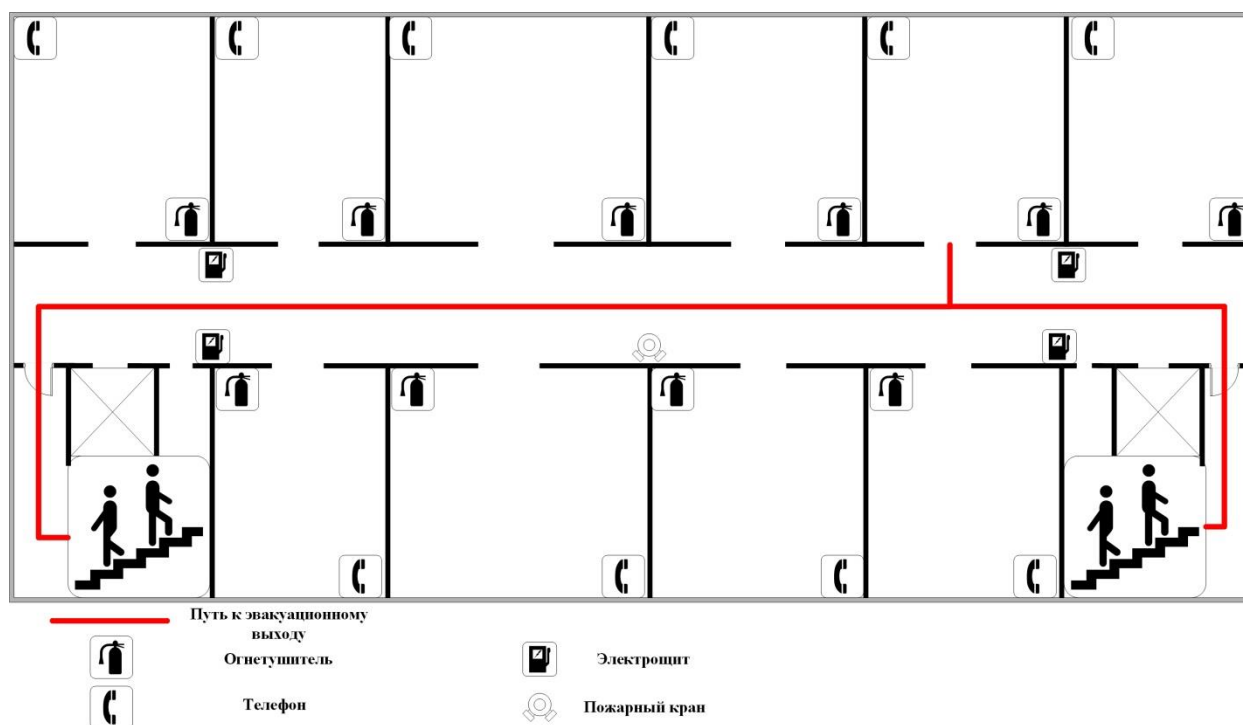


Рисунок 35 – План эвакуации при пожаре

5.3 Охрана окружающей среды

Серьезность влияния обработки и захоронения отходов на окружающую среду зависит от объема производимых отходов, их состава, количества незаконно захороненных отходов, количества размещенных на свалке отходов и стандартов на заводах по обработке отходов.

Отходы могут оказывать следующие виды вредного воздействия:

1) на человека - общетоксическое, раздражающее воздействие на кожу и органы зрения, сенсибилизирующее действие при попадании в организм через дыхательные пути или кожу, мутагенное действие, канцерогенное действие, эмбриотропное, гонадотропное и тератогенное действие;

2) на окружающую среду, животных и растения - острая и хроническая токсичность, мутагенное действие, канцерогенное действие, эмбриотропное, гонадотропное и тератогенное действие;

3) повреждение или разрушение имущества при взрыве, пожаре - отходы органических галогеносодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей.

В ИХН СО РАН разработаны и утверждены в установленном порядке: Проект нормативов предельно допустимых выбросов загрязняющих веществ в атмосферу и Проект нормативов образования отходов и лимитов на их размещение (ПНООЛР) для ИХН СО РАН.

Получено разрешение на выброс загрязняющих веществ, лицензия на осуществление деятельности по обезвреживанию, размещению отходов I-IV класса опасности, а также документ об утверждении нормативов образования отходов и лимитов на их размещение.

В зависимости от массы и видового состава веществ, выбрасываемых в атмосферу, институт относится к 4 категории опасности.

В процессе работы научно-исследовательских лабораторий образуются отходы:

- отходы негалогенированных растворителей и их смесей;
- отходы органических галогеносодержащих растворителей, их смесей и других галогенированных жидкостей (смесь хлорсодержащих растворителей, содержащая: трихлорметан, тетрахлорметан, дихлорметан, нефтепродукты);

5.4 Защита в ЧС

Одним из важнейших факторов в безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям.

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – это совокупность таких обстоятельств, которые сопровождаются разрушениями зданий, сооружений, материальных ценностей, поражению и гибелью людей.

Чрезвычайную ситуацию можно квалифицировать по происхождению:

Чрезвычайные ситуации природного характера (землетрясения, сели, наводнения, бури, лесные пожары и т.д.);

Чрезвычайные ситуации техногенного характера (аварий на заводах и предприятиях, теракты, пожары и взрывы и т.д.);

Защита в чрезвычайных случаях производится согласно федеральному

закону от 21.12.1994 [14]. В городе Томск климат континентально-циклонический, здесь отсутствуют такие стихийные бедствия как землетрясения, наводнения и засухи. Для Томска в зимний период характерны низкие температуры и морозы. Достижение критически низких температур приведет к авариям систем теплоснабжения и жизнеобеспечения, приостановке работы, обморожениям и даже жертвам среди населения. В случае аварий систем электро- и теплоснабжения должны быть предусмотрены запасные двигатели обогреватели. Их количества и мощности должно хватать для того, чтобы работа на учреждении не прекратилась.

К техногенным чрезвычайным ситуациям в лаборатории относится возможность диверсии.

Для профилактики диверсии предприятие должен иметь охранную систему. Охранная система должна иметь контрольно-пропускные пункты, через которых можно пройти только по пропускам. Обязательно наличие системы видеонаблюдения и круглосуточной охраны. Информации о системе охраны объекта (расположении помещений и оборудования в помещениях, системах охраны, сигнализаторах, их местах установки и количестве) должны быть строго секретными и недоступными третьим лицам. Должностные лица раз в полгода проводят тренировки по отработке действий на случай экстренной эвакуации.

5.5 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Все работники лаборатории обязаны пройти инструктаж по технике безопасности: знать меры при возникновении аварийных ситуаций, расположение первичных средств пожаротушения, план эвакуации и нахождение кнопок оповещения [15].

От каждого работника лаборатории требуется соблюдение следующих правил:

- к работе не допускаются лица, не прошедшие инструктаж (периодичность для студентов – 2 раза в год);
- работа с химическими веществами запрещена беременным женщинам и

несовершеннолетним [ИОТ - 003 - 10];

- продолжительность работы в лаборатории составляет не более 8 часов в день (перерывы через каждые 45-50 минут)

- периодичность медосмотров – раз в год [ПРИКАЗ от 12 апреля 2011 г. N 302н].

- при работе с химическими веществами следует предотвратить любую возможность проникновения в организм человека: через легкие, кожу или через рот;

- не использовать высокоопасные растворители для технических целей (мытья посуды);

- любые работы с газообразными, летучими или пылящими жидкими и твердыми веществами проводить только в вытяжном шкафу при включенной вентиляции, летучие твердые и жидкие вещества держать плотно закупоренными, а наиболее летучие — на специальных полках в вытяжном шкафу, взвешивать летучие твердые и жидкие вещества только в плотно закрывающихся сосудах;

- проникновение ядов в организм через кожу можно предотвратить или уменьшить путем соблюдения личной гигиены и применения спецодежды

ВЫВОДЫ

В результате выполненной работы по стандартной методике были выделены асфальтены из Усинской нефти. Было определено, что асфальтены нефти Усинского месторождения содержат низко- и высокомолекулярные компоненты (таблица 1). Основную массу исходных асфальтенов составляют высокомолекулярные компоненты.

Особенностью низкомолекулярных компонентов асфальтенов является более высокая концентрация кислородсодержащих структур. В составе кислородсодержащих структур низкомолекулярных компонентов асфальтенов присутствуют функциональные группы амидов, кислот, сульфоксидов.

Установлено, что в составе и структуре асфальтенов присутствуют относительно низкомолекулярные соединения, представленные *n*-алканами, нафтенами, моно-, би-, три-, тетра- и пентациклическими ароматическими углеводородами (АУ), также ароматическими соединениями серы, азота и кислорода.

Присутствие идентифицированных соединений, вероятнее всего, обусловлено их участием в образовании макромолекул асфальтенов за счет слабых межмолекулярных связей.

Асфальтены нефти Усинского месторождения содержат фрагменты, связанные в структуре их молекул через сульфидные мостики. В состав таких фрагментов входят нормальные и разветвленные алканы, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, стераны и терпаны, фенилалканы, алкилбензолы, алкилтолуолы, алкилсилолы, алкилтриметилбензолы, бифенилы, нафталины, фенантрены, дибензотиофены, одноосновные алифатические кислоты.

По итогам работы можно сделать предположение о дальнейших перспективах развития данного направления: увеличивающаяся доля тяжелых нефтей в общем объеме добычи обуславливает необходимость исследования и разработки новых эффективных способов переработки данного сырья, так как существующие схемы на нефтеперерабатывающих заводах не обеспечивают

достаточной глубины или экономически не выгодны. Что обуславливает поиск новых нетрадиционных технологий переработки тяжелых нефтяных компонентов. При переработке тяжелых нефтей установленные в работе соединения становятся составной частью дистиллятных фракций, что следует учитывать при получении на их основе высококачественных топливных материалов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СТУДЕНТА

Халиков К. А., Сергун В. П. Характеристика состава и структуры соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения. / Труды XX Международного симпозиума студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» / Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2016. – 834 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Поконова Ю.В. Нефть и нефтепродукты - Спб: Мир и Семья, 2003. - 904 с.
2. Ященко И.Г. Анализ взаимосвязи физико-химических свойств тяжелых нефтей и уровня теплового потока на территориях Волго-Уральского, Западно-Сибирского и Тимано-Печорского бассейнов. / И.Г. Ященко, Ю.М. Полищук // Нефтегазовое дело. - 2007. - №2. [Электронный журнал]. Режим доступа: http://Avwww.ogbus.ru/authors/Y_ashchenko/Y_ashchenko_1.pdf.
3. Данилова Е. Тяжелые нефти России. // Chemical Journal. - 2008. - № 12. - 34-37 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. - Уфа: Гилем, 2002. - 672 с.
5. Назьев В. Остаточные, но не второстепенные. // Нефтегазовая вертикаль. - 2000. - №3.- 21-22 с.
6. Николин И.В. Методы разработки тяжелых нефтей и природных битумов / И.В. Николин. // Наука - фундамент решения технологических проблем России. - 2007. - №2. 54-67 с.
7. Степанов В.А. Современные технологии разработки залежей сверхтяжелых нефтей и битумов, перспективы их применения в России. / В.А.Степанов, В.Б. Арчegov, А. В. Козлов, А.А. Смыслов // Материалы Международной научно-практической конференции к столетию со дня рождения профессора Успенского В.А. - Спб.: Недра, 2006.- 376-391 с.
8. Муляк В.В. Технология освоения залежей высоковязких нефтей (краткий обзор) / В. В.Муляк, М.В. Чертенков // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. - 2006. - №2. - 59-64 с.
9. Жузе Н.Г. Классификационные параметры и обоснование выбора первоочередных объектов добычи тяжелых нефтей в Российской Федерации. / Н.М. Кручников, И.А. Кушмар // Нефтегазовая геология на рубеже веков. Прогноз, поиски, разведка и освоение месторождений. - Сб: 2009. - Т.3. - 156-162 с.
10. Каюкова Г.П. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. - М.: Наука,

2003. -304 с.

11. Хисаимов Р.С. Минерально-сырьевая база республики Татарстан / Р.С. Хисаимов, Н.С. Гатиятуллин, В.Б. Либерман, Р.Н. Хадиуллина, С.Е. Войтович, Казань: Изд-во «Фэн» Академии наук РТ, 2006. - 320 с.

12. Муслимов Р.Х. Состояние ресурсной базы природных битумов Татарстана и перспективы ее освоения. / Р.Х. Муслимов, В.М. Смелков, Б.В. Успенский // Высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефти разрабатываемых месторождений. Т. 2. Труды научно-практической конференции VI международной специализированной выставки «Нефть, газ-99», 8-9 сентября 2001, Казань, 4-13 с.

13. Еордадзе Ф.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходной геохимии. М.: ИЕиРЕИ, 2002 г. - 336 с.

14. Поконова Ю.В. Химия смолисто-асфальтеновых веществ нефти. -Л.: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 2008. - 86 с.

15. Бейко О.А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головкин, Л.В.Горбунова, В.Ф.Камьянов, А.К. Лебедев, А.Н.Плюснин, Ю.В. Савиных, П.П.Сивирин, Т.А. Филимонова, - Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 2008.-288 с.

16. Акбарзаде К., Асфальтены: проблемы и перспективы / К.Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харрат, Д. Чжан, С. Алленсон, Д. Крик, Ш. Кабир, А. . Джамалуддин, А.Дж. Маршал, Р. П. Роджерс, О. К. Маллинс, Т. Солбаккен // Нефтегазовое обозрение,- Лето 2007.- 28-53 с.

17. Yu-Feng Hu, Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation / Yu-Feng Hu, Tian-Min Guo// Fluid Phase Equilibria. -2001. - V. 192, № 1-2.- Pg. 13-25.

18. Alboudwarej H. Sensitivity of Asphaltene Properties to Separation Techniques. / H. Alboudwarej, J. Beck, W. Y. Svrcek, H. W. Yarranton // Energy and Fuels. - 2002. - V. 16.- Pg. 462.

19. Agrawala M. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization / M. Agrawala, H. W. Yarranton // Ind. Eng. Chem. Res. - 2001. - V. 40.

- Pg. 4664- 4672.

20. Klein G.C. Use of saturated /aromatics/resins/asphaltenes (SARA) fractionation to determine matrix effects in crude oil analysis by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. / G.C. Klein, A. Angstrom, R.P. Rodgers, G.A. Marshall // *Energy and Fuels*. - 2006. - V. 20, №2. - Pg. 668- 672.

21. Aske N. Determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near -infrared spectroscopy. / N. Aske, H. Kallewik, J. Sjoblom // *Energy and Fuels*. - 2001. - V. 15, № 5. - Pg. 1304-1312.

22. Богомолов А.И. Химия нефти и газа. // А.И. Богомолов, А.А. Тайле, В.В. Тромова, А.Е. Драбкин, С.Г. Неручев, В.А. Проскуряков, Д.А. Розенталь, М.Г. Рудин, А.М. Сыроежко. - Спб.: Химия, 2005. - 448 с.

23. Бухаркина Т.В. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999.- 195 с.

24. Губкин И.М. Учение о нефти. - М.: Наука, 2000. - 384 с.

25. Gray M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis coking behavior. // *Energy and Fuels*. - 2003. - V. 17, № 6. - Pg. 1566-1569.

26. Sheremata J.M. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltene. / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // *Energy and Fuels*. - 2004. - V. 18.-P. 1377- 1384.

27. Badre S. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. / S. Badre, C.C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson, O.C. Mullins // *Fuel*. - 2006. - V. 85. - Pg. 1-11.

28. Mullins Oliver C. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. / Oliver C Mullins, Eric Y. Sheu., Ahmed Hammami, Alan G. Marshall. - New York: Springer.- 2007 - Pg. 669.

29. Bluenrosto - Gonzales E. The overriding chemical principles that define asphaltenes. / E. Bluenrosto - Gonzales, H. Groenzin, C. Lira-Galeana, O.C. Mullins // *Energy and Fuels*.-2001.-V. 15.-Pg. 972-978.

30. Groenzin H. Molecular size of asphaltene solubility fractions. / H.Groenzin,

O.C. Mullins // Energy and Fuels. - 2003. - V. 17. - Pg. 498-503.

31. Buch L. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment. / L. Buch, H. Groenzin, E. Buenrostro-Gonzalez, S.I. Andersen, C. Lira-Galeana, O.C. Mullins // Fuel. - 2003. - V. 82, № 9. - Pg. 1075-1084.

32. Andreatta G. High-Q Ultrasonic determination of the critical nanoaggregate concentration of asphaltenes and the critical micelle concentration of standart surfactants. / G.Andreatta, G. Bostrom, O.C. Mullins // Langmuir. - 2005. - V. 21. - №7. - Pg. 2728-2736.

33. Ганеева Ю.М. Асфальтеновые нанокolloиды. Структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем. / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, Г.В. Романов // Успехи химии. - 2011. - Т.80, № 10. – 1034-1050 с.

34. Sheremata J.M. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltene. / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettman, W.C. McCaffrey // Energy and Fuels. - 2004. - V. 18.-Pg. 1377-1384.

35. Strausz O.P. About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units / O.P. Strausz, P. Peng, J. Murgich // Energy and Fuels. - 2002. - V. 16. -Pg. 809-822.

36. Strausz O.P. Additional structural details on Athabasca asphaltene and their ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng // Energy and Fuels. - 1999. - V. 13. - Pg. 207- 227.

37. Durand E. Quoineaud. Effect of chemical composition on asphaltene aggregation. / E. Durand, M. Clemancey, J.M. Lancelin, J. Verstraete, D. Espinat // Energy and Fuels. - 2010.-V. 24.-Pg. 1054-1062.

38. Long J. Single molecular force spectroscopy of asphaltene aggregates. / J. Long, Z. Xu, J.H. Masliyah // Langmuir. - 2007. - V. 23. - Pg. 6182- 6190.

39. Zhang G.Z. Alkyl side chains connected to aromatics unit in Dagang vacuum residue and its supercritical fluid extraction and fractions (SFEFs) / G.Z. Zhang, S. Guo, S. Zhao, G. Yan, L. Song, L. Chen // Energy and Fuels. - 2009. - V. 23, №1. - Pg. 374-385.

40. Artok L. Structure and reactivity of petroleum-derived asphaltene. / L. Artok,

Y. Su, Y. Hirose, M. Hosokawa, S. Murata, M. Nomura // Energy and Fuels. - 2001. - V. 13. - Pg. 287-296.

41. Heavy hydrocarbon resources. Characterization, upgrading, utilization. / edited by Nomura M., Rahimi P.M., Koseoglu O.R. ACS symposium series. - 2005. - V. 895. Pg.- 240 .

42. Tojima M. Effect of heavy asphaltene on stability of residue oil. / M. Tojima S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta // Catalysis Today. - 2000. - V. 43. - Pg. 347-351.

43. Spiecker P.M. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. / P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, P.K. Kilpatrick // Journal of Colloid and Interface Science. - 2003. - V. 267, № 1. - Pg. 178- 193.

44. Fossen M. A new procedure for direct precipitation and fractionation of asphaltenes from crude oil. / M. Fossen, J. Sjoblom, H. Kallewik, J. Jakobson // Journal Dispersion Science and Technology. - 2007. - V. 28, №1. - Pg. 193-197.

45. Kaminski T.J. Classification of asphaltenes via fractionation and the effect of heteroatom content on dissolution kinetics. / T.J. Kaminski, H.S. Fogler, N. Wolf, P. Wattana, A. Mairal // Energy and Fuels. - 2000. - V. 14, №1. - Pg. 25- 30.

46. Buenrostro-Gonzalez E. Solubility/Molecular structure relationships of asphaltenes in polar and nonpolar media. / E. Buenrostro-Gonzalez, S.I. Andersen, J.A. Garcia- Martinez, C. Lira-Galeana Solubility // Energy and Fuels. - 2002. - V. 16, №3. - Pg. 732-741.

47. Gutierrez L.B. Fractionation of asphaltene by complex formation with p-Nitrophenol. A Method for structural studies and stability of asphaltene colloids. / L.B. Gutierrez, M.A. Ranaudo, B. Mendez, M. Bernardo, S. Acevedo // Energy and Fuels. -2001. - V. 15.-Pg. 624-628.

48. Andersen S. I. X-ray diffraction of subfractions of petroleum asphaltenes. / S. I. Andersen, O.J. Jensen, J.G. Speight // Energy and Fuels. - 2005. - V. 19. - Pg. 2371-2377.

49. Gawrys K.L. The role of asphaltene solubility and chemical composition on asphaltene aggregation / K.L. Gawrys, P.M. Spiecker, P.K. Kilpatrick // Petroleum Science and Technology. - 2003. - V. 21, № 3 - 4. - Pg. 461-489.

50. Acevedo S. Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltenes

isolated using the PNP method. Relations between asphaltene structure and solubility. / S. Acevedo, O. Escobar, L. Echevarria, L.B. Gutierrez, B. Mendez // Energy and Fuels. - 2004. - V. 18.-Pg. 305-311.

51. Shi Q. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-basic nitrogen fractions analyzed by negative -ion- electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass- spectrometry. / Q. Shi, D. Hou, K.H. Chung, C. Xu, S. Zhao, Y. Zhang // Energy and Fuels. - 2010. - V. 24, № 4. - Pg. 2545- 2553.

52. Porter D.J. Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass- spectrometry. / D.J. Porter, P.M. Mayer, M. Fingas // Energy and Fuels. - 2004. -V. 18. -Pg. 987-994.

53. Kim S. Microbialalteration of the acidic and neutral polar NSO compounds revealed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry./ S. Kim, L.A. Stanford, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, C.C. Walters, K. Qian, L.M. Wenger, P. Mankiewicz. // Organic geochemistry. - 2005. - V. 36, №8. - Pg. 1117-1134.

54. Zhu Jun. Determination of sulfide bonds in the high-sulfur petroleum asphaltenes by desulfurization on nickel boride./ Jun.Zhu, Guo-Shao-hui, Li Shu-yan. // Ziran kexue ban = J. Univ. Petrol. China. Ed. Natur. Sci. - 2003. - V. 27, № 4. - 98 - 101 c.

55. Chiaberge S. Investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments./ S.Chiaberge, G. Guglielmetti, L. Montanari, M. Salvalaggio, L. Santolini, S. Spera, P.Cesti // Energy and Fuels. - 2009. - V. 23, № 9. - Pg. 4486- 4495.

56. Дияшев Р.Н. Нафтиды пермских битумов Татарстана: битумы или нефти? / Труды научно-практической конференции VI международной специализированной выставки «Нефть, газ -99». Высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефти разрабатываемых месторождений, 8-9 сентября 1999, Казань, Т.2, 69-84 с.

57. Гольдберг И.С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР // Закономерности формирования и размещения скоплений

природных битумов. - Л.: Тр. ВНИГРИ, 2000. 52- 96 с.

58. Каюкова Г.П. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов, Н.П. Лебедев, Г.А. Петров. - М.: Наука, 1999. -304 с.

59. Дияшев Р.Н. О классификации и определениях нафтидов // Труды Международной конференции «Проблемы комплексного освоения трудно извлекаемых запасов нефти и природных битумов», 4-8 октября 2004, Казань, Т1, 86-112 с.

60. ГОСТ 12.0.003-74. «Система стандартов безопасности труда. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация».

61. ГОСТ 12.1.005-88. «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны».

62. СанПиН 2.2.4.548-96. «Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений».

63. ГОСТ 124021-75. «Системы вентиляции. Общие требования».

64. ГН 2.2.5.1313-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

65. Приказ Минздравсоцразвития РФ от 17.12.2010 № 1122н «обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами».

66. ГОСТ 12.1.003-88. «Шум. Общие требования безопасности».

67. СН 2.2.4/2.1.8.562-96. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки.

68. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.

69. СНиП 23.05-95 «Естественное и искусственное освещение»

70. ГОСТ 12.1.013-98 «система стандартов безопасности труда. Строительство. Электробезопасность. Общие требования».

71. ГОСТ 12.4.009-83 «Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание».

72. ГОСТ 12.1.004-91 «Пожарная безопасность. Общие требования».

73. Федеральный закон от 21.12.1994 N 68-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера»

74. Инструкция по охране труда при работе с химическими веществами ТПУ-Томск 2008

Приложение А

LITERATURE REVIEW

- 1.1 Heavy crude oil reserves in Russia and in the world
- 1.2 High-molecular heterorganic compounds (resins and asphaltenes)
- 1.3 Hetero-components in the composition of the oil VMGS
- 1.4 Methods of resins and asphaltenes research
- 1.5. Chemical degradation of resins and asphaltenes

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2KM41	Халиков К.А.		

Консультант – лингвист кафедры ИЯПР:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Сыскина А.А.	к.ф.н., доцент		

INTRODUCTION

Reduced stocks gain of volumes of the so-called "light" low-viscosity oils in many oil-producing regions of the world, including Russia, causes the need to involve the economic turnover of non-traditional raw materials - new for the oil refining industry: in the first place - the heavy and extra-heavy oil and natural bitumen, and increase the depth of oil refining [1].

Increasing the depth of processing and use as feedstock of heavy oils will lead to an increase in the output of heavy oil residues that contain significant amounts of non-hydrocarbon of high molecular heteroatomic compounds (HMHC) – resin and asphaltene which contains fused aromatic structures. These compounds complicate the refining of crude oil as they contribute to coke formation and deactivation of the catalyst. The heavy hydrocarbon feedstock (heavy oil, natural bitumen) contains in its composition up to 45% or more resins and asphaltene molecules which concentrate most of the heteroatoms present in the feedstock.

The problem of heavy oil processing is not new, but still remains relevant. Today there is no oil refinery processing technologies for heavy oils in Russia – currently they are mixed with the light oil or light distillate. The most widespread refinery catalytic processes include deep processing of oil, but even they do not provide enough suitable techno-economic parameters when processing heavy feedstocks.

It is necessary to have information about the structure and composition of molecules, resins and asphaltenes to find approaches to processing heavy hydrocarbon feedstocks. The problem of the chemical structure of resin-asphaltene substances (RAS) is both in terms of addressing the formation of oil and in terms of developing and improving technologies for processing residual fractions of heavy oil and natural bitumen, in which the RAS content is greater than 50% by weight [1].

Currently, there are open questions about the chemical nature, molecular structure and macrostructure of RAS. Causes of poor knowledge of these components lie in the difficulty of dividing them into small groups of chemically

homogeneous substances in a huge variety of structural features on large scale molecules. Only a deep scientific study of the chemical composition, properties, and reactions of the heavy oil will lay the conditions for efficient and deep processing of heavy hydrocarbon feedstock.

There are several methods for studying the structure of asphaltenes and resins: the thermal method, flash-pyrolysis method and chemical decomposition. Unlike the first two methods, chemical decomposition method can determine the composition and structure of asphaltenes and resins more accurately, eliminating the influence of temperature effects.

The objective of the work: to study the composition and structure of asphaltene components of heavy oil from Usinsk deposit with use of extraction techniques, adsorption chromatography and chemical decomposition.

It is necessary to solve the following tasks to achieve this goal:

- Get the fraction of asphaltene components from heavy oil of Usinsk deposit.
- Fractionate asphaltenes by molecular weight using oil extraction method.
- Investigate the low molecular weight compounds of asphaltene components using adsorption chromatography techniques, IR, PMR- spectroscopy, chromatography-mass spectrometry.
- Conduct a desulfurization reaction and the oxidation of petroleum asphaltenes of Usinsk deposits.
- Explore isolated degradation products by methods of IR-spectroscopy, and chromatography-mass spectrometry.

1 LITERATURE REVIEW.

1.1 Heavy crude oil reserves in Russia and in the world

Heavy oil reserves in the world amount to about 810 billion t according to various estimates, which is more than five times greater than the recoverable

reserves of light and medium crude oil (139.5 billion. t) [3, 4, 5]. Currently less than 1% of heavy oil and natural bitumen is being developed [6, 7].

The world leader in terms of reserves of heavy oil and tar is Canada (up to 415 billion tons), Venezuela has reserves of 320 billion tons, the United States - about 30 billion tons, Kazakhstan - 10.9 billion tons, in Russian stocks heavy oil reach 6-7 billion tons, in Madagascar - 5.9 billion tons, stocks are also significant in Argentina, Mexico, China and the Gulf states. According to other reports [7]. reserves of heavy oil and tar in Russia are 184.2 billion tons, in the United States -5.5 billion tons. However, reserves of bituminous oil were found suitable for the development of an acceptable economic indicators in Canada, and heavy oil of the Orinoco in Venezuela [7].

Geological reserves of high-viscosity oil in Russia are concentrated in more than 500 fields. Most of the deposits of heavy oil are located in Western Siberia, the Komi Republic, and the Arkhangelsk region. Also high viscosity heavy oil reserves are located on Sakhalin areas, Tatarstan, Udmurtia, Krasnodar Region, Perm Region, Bashkiria. The largest of them are Van Eganskoye, North-Komsomolsk, Usinsk, Russian, Gremikhinskoye and others. In the Timan-Pechora oil and gas province has about 975.1 million tons of geological reserves of high-viscosity oil (17% of total reserves of heavy oil in Russia). Most of them concentrated in the range of the largest in the north-east of Russia: Usinsk deposit Perm-Carbon deposits (733.5 million. tons) and within Yaregskoye deposits (241.6 million. tons). More than 2/3 of all stocks of highly viscous oil is located at depths less than 2000 m [3, 5, 8, 9]. At the moment, Russia accounts for 23% of total oil production in heavy oil share, with almost half of the heavy oil produced in the Khanty-Mansi Autonomous Area (Van Egan field). Large reserves of heavy oil and bitumen are in the territory of Tatarstan, according to various estimates, they amount to 1.5 to 7 billion tons [3, 10-12].

1.2. High-molecular heterorganic compounds (resins and asphaltenes)

Asphaltenes and resins are complicated polycyclic systems, in which the hydrocarbon skeleton include aromatic and naphthenic rings containing heteroatoms and various aliphatic radicals. Resins and asphaltenes contain 78-88% carbon, 8-10% hydrogen, 4-14% of heteroatoms and all metals present in crude oils [13-15].

A clear boundary between asphaltenes and resins is difficult to hold (as between the oligomeric and polymeric compounds). Resinous-asphaltenous substances have polydisperse weight and elemental composition unit [14]. Asphaltenes and resins differ in the content of oxygen and nitrogen, nitrogen is concentrated mainly in the asphaltenes, oxygen - in the resins. Carbon fraction in the resins and asphaltenes falls from 78 to 88 wt%. Resins somewhat richer in hydrogen than asphaltenes (the H/C ratio is higher).

Asphaltenes are a powdery substances colored from a dark brown to black. Yield, structure and composition of asphaltene depends on the conditions of isolation: used precipitant, the precipitant feed ratio, time, process temperature [16-20], and asphaltene precipitate laundering time, pressure and temperature of drying them [18, 19]. Asphaltenes and resins are the most polar components of oil and have surface activity (due phenol-hydroxyl and carboxyl groups). The resins and asphaltenes concentrate all the metals present in crude oils - V, Ni, Fe, Mo, etc. [9, 19]. The resins are substances (non-hydrocarbon fraction) which are desorbed from the adsorbent of silica gel with solvents such as n-alkanes, but eluted from the adsorbent with benzene or alcohol-benzol mixture [15, 20, 21]. Petroleum resins represent a sedentary viscous liquid or amorphous solids from dark brown to black with a density of about 1. Resins are structural analogs of asphaltenes (contain similar chemical structural groups), but have a lower molecular weight [14, 22].

Resins form true solutions in oils and distillate fuel. Asphaltenes and heavy oil residues in crude oils are colloidal. Solvents for asphaltenes are aromatic hydrocarbon and resins [4, 22, 23]. In the oil dispersed resin system surround asphaltene particles as solvation shell [23, 24] (Figure 1)

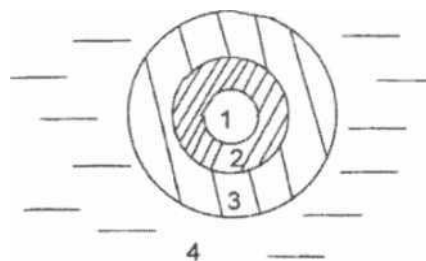


Figure 1 - The structure of resin-asphaltene particles [45]

1 - core (asphaltenes); 2- solvation shell (resinous substance); 3 - transition zone between colloidal particles and liquid hydrocarbon oil phase; 4 - dispersion medium (liquid petroleum hydrocarbons).

In the publication [2] the authors propose a mixed type of construction of the carbon skeleton of high-molecular compounds of oil. The core molecule is a polycyclic system which consists of carbocyclic six-membered benzene (mostly), and cyclopentane, along with heterocyclic rings. Most of the rings form a condensed polycyclic system, mostly aromatic. In the peripheral portion of the condensed polycyclic systems and also in isolated rings a part of the hydrogen is replaced by methyl groups, aliphatic chain, and polymethylene ring. Asphaltenes are complex systems including fused aromatic ring systems with short aliphatic chains and systems with fused naphthene rings. Aromatic blocks tend to form bundles of graphite layers surrounded by disordered zigzag chain saturated hydrocarbons. In [24], the authors compared the experimental data of XRD measurement, gel permeation chromatography, ultracentrifugation, electron microscopy, molecular weight of nine asphaltenes different nature, and four respective samples of resins. Based on obtained material macrostructure model of asphaltene compound had been proposed and the role of aromatic plates in its formation had been shown. (Figure 2) was proposed on the basis of the received material.

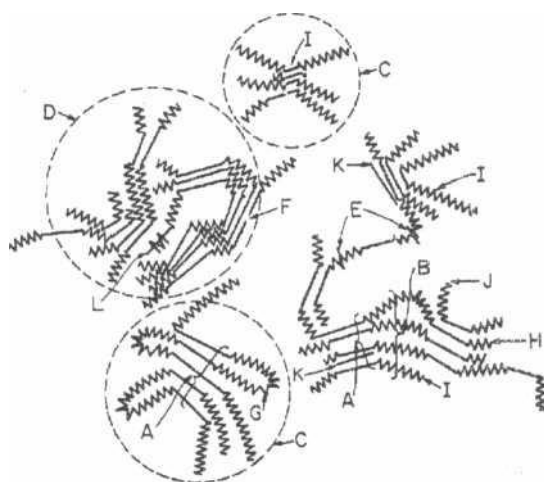


Figure 2 - The microstructure of asphalt materials

A - crystals in; B - connections; C – particle; D – micelle; E - the weak connection; F – slot; G - internal clot; H – clot; I – resin; J - single layer; K – oil porphyrin; L - a moiety containing metal.

Modified Yen Model is shown in Figure 3. The predominant molecular architecture of asphaltenes is shown in Figure 3 with a hetero-containing poly-cyclo-naphtene-aromatic ring system (HCPCNA) with peripheral alkane radicals [20]:

Asphaltene Nanoaggregate Clusters of asphaltene nanoaggregates

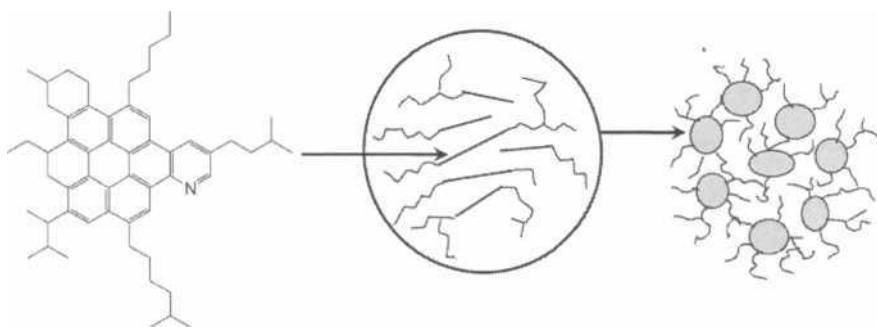


Figure 3 - A modified model of asphaltene [20]

These molecules can form nanoaggregates into one unordered package - HIT (system with the number of aggregation 6-8. Next, nanoaggregates form clusters. The prevailing structure of asphaltene molecules is shown in Figure 4.

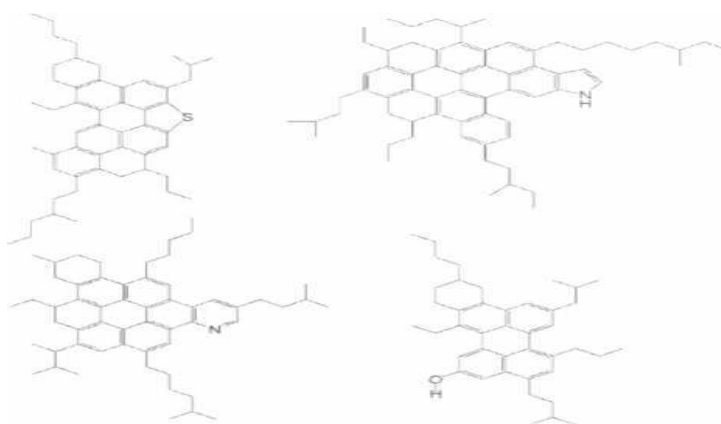


Figure 4 - The prevailing types of molecular structure of asphaltenes

Nitrogen in the structure of asphaltene is contained in the form of pyrrole and to a lesser extent - in the pyridine. Sulfur atoms are arranged in the thiophene rings, oxygen - in the phenolic groups. HCPCNA cores are the main centers of intermolecular attraction. Peripheral substituents of HCPCNA systems are the alkanes and cycloalkanes, creating steric hindrances to attraction of HCPCNA cores inside the molecules. Dimensions of nanoaggregates of asphaltenes in toluene are ~ 2 nm.

In publication [16] the authors propose the concept of the structure of asphaltenes, based on data from different research methods. Asphaltenes according to [34] have an average molecular weight lying in the range 300-1400 g/mole and equal to approximately 750 g/mol. This molecular weight corresponds to a molecule with a 7-8 fused aromatic rings. The aromatic rings of asphaltene molecules may include heteroatoms: S, N, O, V, Ni. V and Ni are parts of the porphyrin structural fragments [26]. Some asphaltene molecules consist of several groups of condensed rings interconnected by paraffin chains (Figure 5) [69]

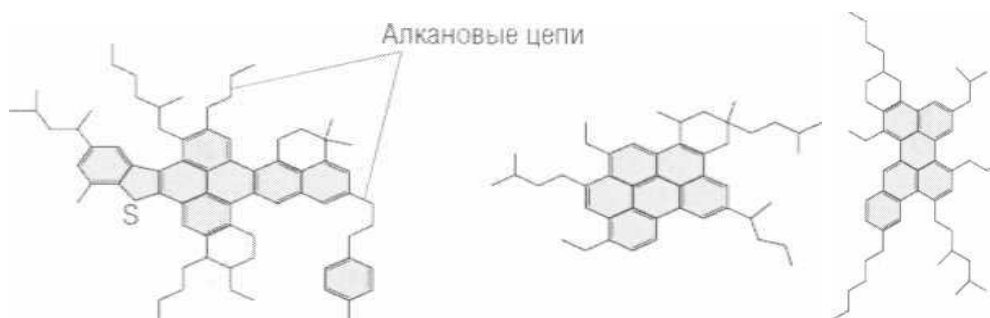


Figure 5 - The structure of asphaltene molecules [25, 26]

Heteroatoms included in the molecular structure of asphaltenes impart their polarity, this charge separation leads to the fact that the centers of neighboring asphaltene molecules are attracted to each other, and the outer chain molecules repel each other circuits. This structure is consistent with the model of Yen. However, the molecular weight is less important than expected in the 1980's and 90's [34, 20].

For a long time (for decades) a controversial question remained about the molecular weight of asphaltenes and resins [20]. In fact, the question of the molecular weight of asphaltenes is equivalent to the question of what is the structure of asphaltene molecules – “Continental” (“the monomer”, “like your hand” - one HCPCNA system in the molecule) or "Archipelago" (several HCPCNA systems interconnected) (Figure 6) [49].

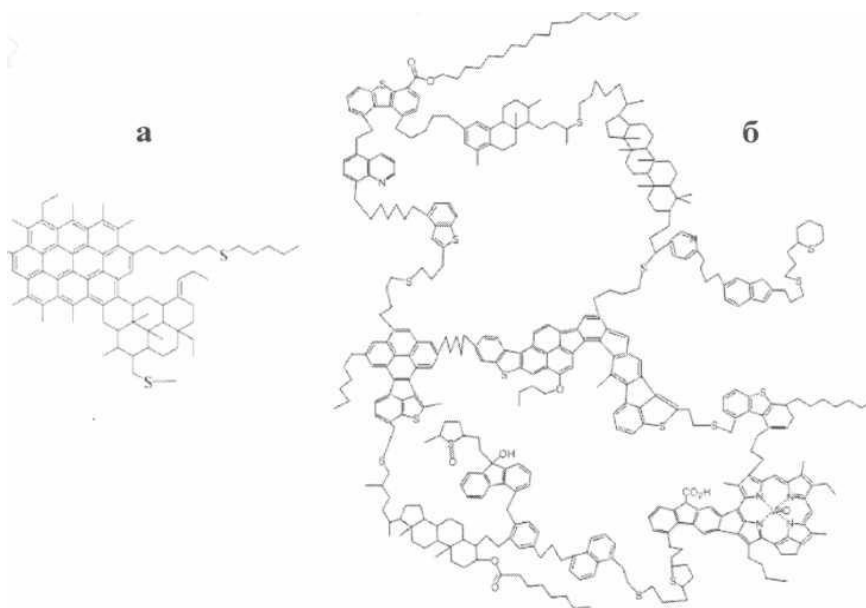


Figure 6 - Estimated structure of asphaltenes molecules: a - "continental"; b - "archipelagos" [49]

The existence of this continental structure was confirmed later by study of asphaltenes with use of X-ray diffraction [25, 27] and method of fluorescent depolarization [27, 31]. Using fluorescent depolarization it has been found that asphaltene molecule has an average molecular weight of 750 g/mole, it contains in

its structure one HCPCNA system consisting of seven rings in average. Among the molecules of the continental type, there are two kinds of VMGS molecules: "propagators" (with great aromatic nucleus and poor alkyl frame, with low H/C ratio, increased factor of aromaticity, an increased tendency to form aggregates) and "Terminator" (characterized by a small aromatic nucleus rich alkyl frame, high ratio H/C, low aromaticity factor and a low tendency to aggregate) [32, 33].

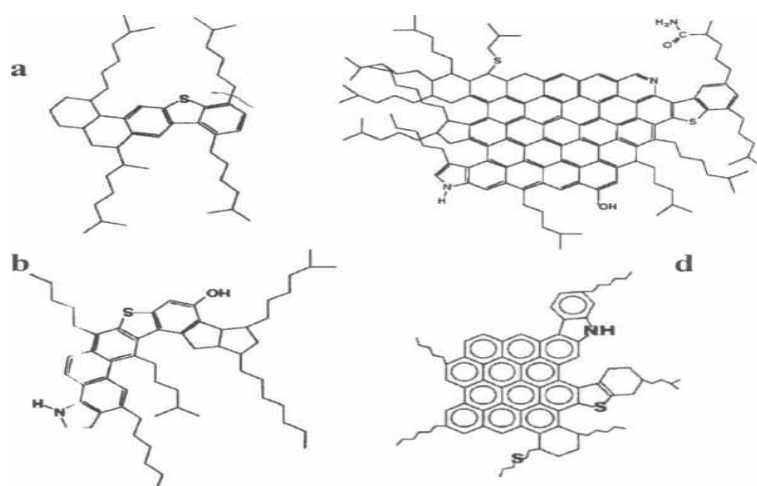


Figure 7 - Model of resin molecules (a, b) and asphaltenes (c, d) («continental" type)

However, the "continental" model for the structure of the molecules of asphaltenes has been criticized by many researchers [34, 35]. Another viable option "Archipelago" for structure of asphaltene molecules has been proposed. Asphaltene molecular structure model as "archipelago" is shown in Figures 7 (b), 10.

In this type of model asphaltene molecule is composed of aromatic units interconnected bridged: sulfide (CSC), ether (-O-), heavy ether (-C (O) -O-), and aliphatic (- (CH₂)_n -). The functional group replacing the hydrogen nuclei in the peripheral and side chains can be represented by ketone, carboxyl and hydroxyl groups, chains and aliphatic et al. [25, 34, 36].

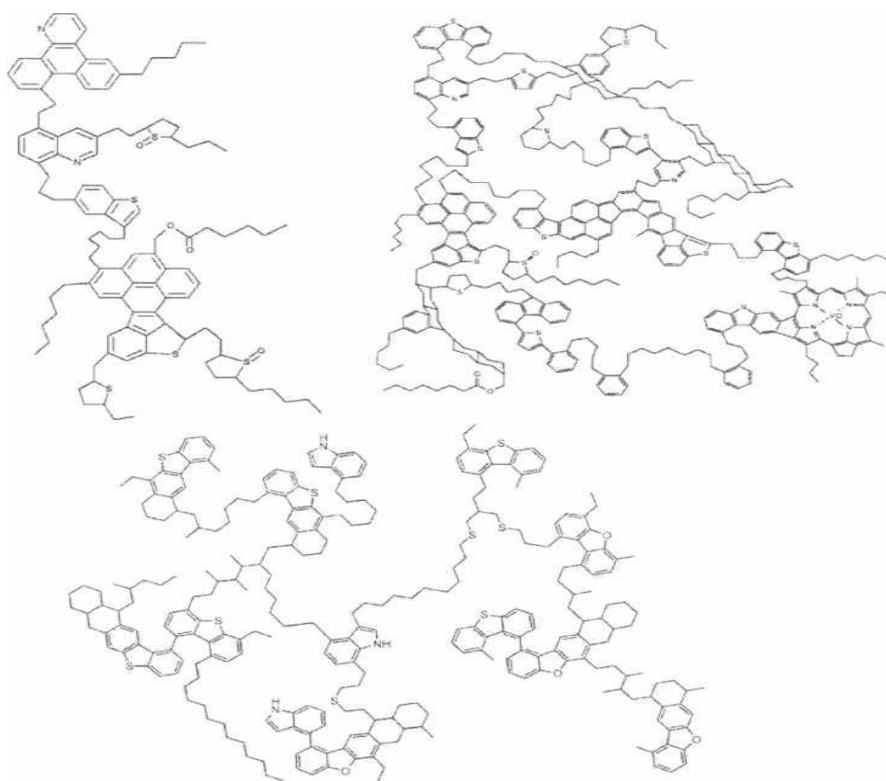


Figure 8 - The hypothetical molecular structure of asphaltenes (type "Archipelago") [19, 23]

This structure of asphaltene molecules was found in the Athabasca bitumen deposits (Figure 10) [36, 37, 38]. Archipelago type of VMGS oil molecules structural organization was confirmed by chemical decomposition, thermolysis, small-angle neutron scattering (SANS) [34 – 36, 39 - 41].

Asphaltene molecules such as "archipelago", also known as "continental" molecules are divided into propagators (many active centers, tend to associate) and terminator (single active centers, do not tend to associate) [19].

However, comprehensive studies of asphaltenes using fractionation techniques [42-45, 48] have shown that they contain both "Continental" molecules and "Archipelago". The content of each kind of structures can be predominant [35, 47]. Result of fractionation is the separation of asphaltenes to different by their physical and chemical properties fractions A1 and A2. Fraction A1 is precipitated by adding a minimum amount of n-alkane (precipitant) to a solution of asphaltenes (methylene chloride, toluene), or by the addition of p-nitrophenol. A1 is presented by a shiny black particles, this fraction is of a higher molecular weight (compared to A2), more polar, has higher molecular weights and aromaticity factor, has higher

heteroatom content (including metals). Fraction A1 even poorly soluble in toluene, precipitated in concentrations not exceeding 93 g/ml [47, 48]. A2 fraction is a matte brown powder, and is characterized by low aromaticity factor.

According to publications [50], the molecules fraction A1 usually have "Continental" structure (one rigid flat HCPCNA system per molecule, with a low N_a and high $-N_a$). A2 fractions molecule has "Archipelago" structure (more flexible structure consisting of several small HCPCNA condensed rings connected by aliphatic chains and having high values on N_a) (Figure 9)

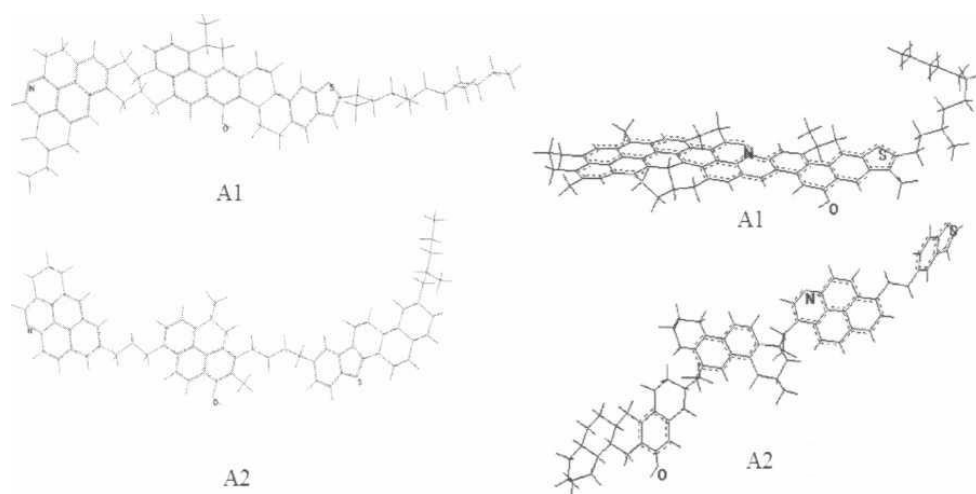


Figure 9 - The hypothetical molecular structure of asphaltenes from fractions A1 and A2 [50]

Thus, the existence of both types of structures asphaltene molecules "Continental" and "Archipelago" is most likely. Both molecule types may be in various proportions depending on the nature of the asphaltene samples (nature of oil).

1.3. Hetero-components in the composition of the oil VMGS

The resinous-asphaltene portion of the heavy hydrocarbon feedstock includes a significant portion of heteroatoms - oxygen, nitrogen and sulfur [22]. Sulphur is concentrated by 60% or more in the resinous-asphaltene substances [15, 22]. Thus, it is of practical interest to study the type and number of hetero atoms within the structure of asphaltenes and resins for the preparation and processing of heavy

hydrocarbon raw materials [1].

The sulphur and oxygen content is higher than nitrogen content in asphaltenes and resins. There is a definite correlation between the sulfur and nitrogen content: the higher the sulfur content, the more nitrogen it has.

Nitrogen in the composition of resins and asphaltenes can be in composition of pyrrole, pyridine, piperidine rings, amide or amine form. It is believed that the nitrogen atoms are contained mainly in cyclic structures of VMGS condensed aromatic moieties. During thermolysis most of nitrogen passes into coke [15, 51, 52]. Nitrogen is also a part of the metal complexes and the condensed cyclic compounds as porphyrin-like structures. The oxygen content is almost always slightly higher than the sulfur content of the resins and asphaltenes. The oxygen-containing groups determine the surface activity of resin-asphaltene substances. The oxygen atoms are a part of carboxyl, carbonyl, hydroxyl, sulfoxide, ether and heavy-ether functional groups, and also include a saturated or aromatic ring structures. Most part of the oxygen is present in the hydroxyl- and carbonyl groups in asphaltenes isolated from inoxidized bitumens and most part of oxygen is present in heavy ethers from oxidized bitumens and oils [15, 53]. The sulfur content of resin-asphaltene substances range from hundredths to 9 wt%. There is a certain relationship between the sulfur content in asphaltenes and oils, as well as between the amount of asphaltene in resin- substances sulfur and vanadium in resins and asphaltenes.

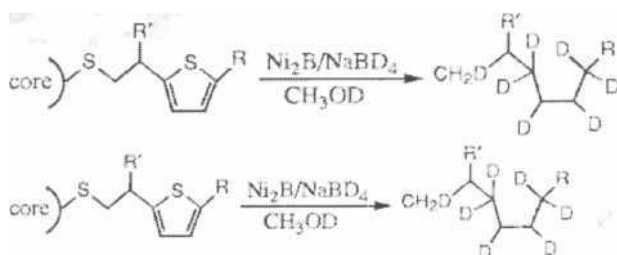


Figure 10 - Scheme of the reductive desulfurization of VMGS oil.

Sulfur in resins and asphaltenes can be in the following states: as a part of the thiophene ring (aromatic), in saturated fragments - aliphatic chains (alkyl-sulfide) and naphthenic rings (thio-cyclic) and may be present in minor amounts thiol, sulfoxide, sulfone, di- (poly-) sulfide and aryl-sulfide forms [15]. Light oil and a

middle fractions contain organosulfur compounds in the form of a non-cyclic structure sulfide compounds (thioethers, mercaptans, disulfides) in high-boiling oil fractions and residual sulfur-containing heterocyclic compounds identified with one, two, three or more cycles of (benzo- and dibenzothiophene predominate). Given the overall genetic tendency to increase cycling and condensation in the resin and asphaltene fractions, it is expected that, most likely, sulfur will prevail as a member of the heterocyclic structural fragments [4, 22]. Desulphurization (splitting of sulfide groups) of asphaltenes and resins as on boride Ni_2B and NaBH_4 (or NaBD_4) [54] allows us to identify and quantify the content of sulfide groups in the VMGS oil molecules, as well as to determine the possible structural fragments with each other, they are connected through a sulfide bond or with HCPCNA cores of resins or asphaltenes.

Carbon-sulfur bond, especially in aliphatic bridging groups, is the weakest, contributing to thermal stability reduction of the resins and asphaltenes. Thermolysis of resins and asphaltenes at different temperatures corresponding to the different temperatures of different sulfur-containing structures decay, and the subsequent analysis resulting from thermolysis oils mass spectrometric method allows establishing those sulphur-organic compounds which may be structural fragments of molecules of resins and asphaltenes, as well as to assess their quantitative content.

1.4 Methods of resins and asphaltenes research

Currently, there are several methods for studying the structure of asphaltenes and resins: thermolysis, flash pyrolysis, as well as methods of chemical decomposition.

One of the most common methods of investigation of building elements of macromolecular resins and asphaltenes is thermal degradation CAB on a wide temperature range from a detailed analysis of the liquid products. Thermal method on the one hand, allows obtaining information on the structure, a peripheral portion

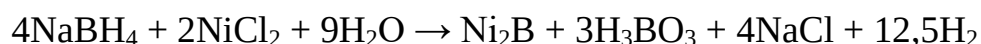
of the molecule as well as its core, but on the other hand leads to the appearance of secondary products [56].

One of the most effective means of obtaining analytical information, forms of presence and relative abundance of various structural fragments and oil CAB is a combination of flash pyrolysis with «on line» analysis of volatile products of thermal degradation of resins and asphaltenes by chromo-mass spectrometry (CMS). Flash pyrolysis allows analyzing only the peripheral portion of the molecule, and does not affect its core, which significantly limits the information on the molecules of asphaltenes and resins, and the structure [57].

The works aimed at soft selective destruction of the CAB and analysis of the resulting products, allowing establishing the details of the structure of "blocks" that make up the macromolecule resins and asphaltenes are increasingly getting widespread along with thermal methods of studying the structure of asphaltenes and resins. Thus study on the basis of selective chemical degradation products can be useful to obtain information about the availability and quality composition of aliphatic - (CH₂)_n-, sulfide -S-, heavy ether - C (O) -O and light ether -O- bonds in the structure of asphaltenes and resins [58].

1.5. Chemical degradation of resins and asphaltenes

Use of NaBH₄ is proposed for the destruction of C-S bonds in the asphaltene. This is soft desulfurizing agent which allows to quickly and effectively destroy the C-S bonds in resins and asphaltenes. In addition it does not require the use of the special equipment.



Acidic and alkaline hydrolysis, and BBr₃ are used for breaking chemically simple and heavy ether linkages in the molecules of the resins and asphaltenes.

Another promising method of chemical degradation, which has spread in recent years, is a CAB oxidation catalyzed by ruthenium ions - «Ru ion catalyzed oxidation» (RICO). This method has been used for:

- Determining the total number and length of the n-alkyl circuits connected to the aromatic nucleus of asphaltenes;

- Determining the presence and length of the alkyl chains, connecting two aromatic blocks of asphaltenes. Furthermore, the use of RICO method can provide insight into the structure of units in the molecule of naphthenoaromatic asphaltenes.

The study of the oxidation products of asphaltene deposits Boscan, Duri and Athabasca revealed that the structural fragments of the molecules are carbon chains which can be present in the peripheral parts of the molecules, and in the form of aliphatic bridges between aromatic nuclei.

The presence in the mixture of aliphatic polycarboxylic acids and polycarboxylic aromatic indicates that the structure of asphaltenes or tar and naphthenoaromatic also includes polycyclic moieties.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Цели и результат проекта

Таблица 1 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Защита магистерской диссертации
СО РАН Институт химии нефти	Выполнение проекта, предоставление полной информации по выполненной работе

Таблица 2- Цели и результат проекта

Цели проекта:	Изучение состава и структуры соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с использованием методов экстракции, термолиза и химической деструкции ; оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения исследования; определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.
Ожидаемые результаты проекта:	Характеристика особенностей строения САВ; оценка эффективности проекта.
Критерии приемки результата проекта:	Завершенность Целесообразность исследования
Требования к результату проекта:	Полностью завершен эксперимент
	Имеются все данные по исследованию
	Приведены расчеты, анализы, методики исследования

Организационная структура проекта

Таблица 3 – Рабочая группа проекта

ФИО,	Роль в	Функции	Трудо-затрат
-------------	---------------	----------------	---------------------

основное место работы, должность	проекте		ы, час.
Сергун В.П СО РАН Институт химии нефти ЛГОСН к.х.н., научный сотрудник	Руководит ель проекта	Ответственность за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам, координирование деятельности участников проекта.	136
Криницына З.В НИ ТПУ каф. МЕН к.т.н., доцент	Консульта нт	Консультирование по части «Финансовый менеджмент»	4
Чулков Н.А НИ ТПУ каф. ЭБЖ к.т.н., доцент	Консульта нт	Консультант по части «Социальная ответственность»	4
	Консульта нт	Консультант по части «Иностранный язык»	4
Халиков К.А НИ ТПУ Магистр	Исполните ль	Проведение необходимых исследований и экспериментов	270
Рябова Н.В СО РАН Институт химии нефти ЛФХМИ	Субподряд чик	Проведение ИК-спектроскопии	2
СО РАН Институт химии нефти	Субподряд чик	Проведение ГХ-МС анализа	2
ИТОГО:			422

Ограничения и допущения проекта.

Таблица 4 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	Бюджет ограничен, следовательно, бережное использование реактивов
Источник финансирования	Государство
Сроки проекта:	2014-2016 гг
Дата утверждения плана управления проектом	
Дата завершения проекта	Апрель 2016
Прочие ограничения и допущения	Использование некоторых типов реактивов

План проекта

Таблица 5 - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Вид работ	Исполнители	T_{ki} , кал, дн.	Продолжительность работ											
			Я	Фев			Март			Апр				
			3	1	2	3	1	2	3	1	2	3		
Составление и утверждение технического задания	Руководитель практики	2												
Подбор и изучение материалов по теме	Студент-дипломник	10												
Проведение патентных исследований	Студент-дипломник	10												
Выбор направления исследований	Руководитель практики, студент-дипломник	1												
Календарное планирование работ по теме	Руководитель практики	2												
Проведение теоретических расчетов и обоснований	Руководитель практики, студент-дипломник	2												
Построение макетов (моделей) и проведение экспериментов	Студент-дипломник	11												
Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Студент-дипломник	13												
Проведение анализов	Инженер	1												
Оценка эффективности полученных результатов	Студент-дипломник	13												
Определение целесообразности проведения ОКР	Руководитель практики, студент-дипломник	2												

Руководитель практики	Студент-дипломник	Инженер

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица 1 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений для холодного периода года.

Категория работ	Температура, °С					Относительная влажность, %		Скорость движения, м/с	
	оптимальная	допустимая				Оптимальная	допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных	оптимальная, не более	допустимая на рабочих местах постоянных и не постоянных
		верхняя граница		нижняя граница					
		на рабочих местах							
		постоянных	Непостоянных	постоянных	непостоянных				
16	21-23	24	25	20	17	40-60	20-75	0,1	Не более 0,2

Таблица 2 – Оптимальные и допустимые нормы температуры, относительной влажности и скорости движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений для теплого периода года.

Категория работ	Температура, °С					Относительная влажность, %		Скорость движения, м/с	
	оптимальная	допустимая				Оптимальная	допустимая на рабочих местах постоянных и непостоянных, не более	оптимальная, не более	допустимая на рабочих местах постоянных и не постоянных
		верхняя граница		нижняя граница					
		на рабочих местах							
		постоянных	Непостоянных	постоянных	непостоянных				
16	22-24	28	30	21	19	40-60	60 (при 27°С)	0,2	0,1-0,3

